

UNIVERSITÉ DE NANCY

Année 1926-1927

FACULTÉ DE PHARMACIE

L. Tisn N° 100

CONTRIBUTION AU DOSAGE DES COMPOSÉS ORGANIQUES complètement oxydés par le mélange chromique

Détermination volumétrique de leur solubilité dans l'eau

THÈSE

POUR

l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université

(MENTION PHARMACIE)

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE LE 28 AVRIL 1927

par

VLADIMIR MICHL

MAGISTER EN PHARMACIE DE L'UNIVERSITÉ CHARLES IV. DE PRAHA

Né à Tisnov (Tchécoslovaquie), le 2 Juin 1903

Examineurs de la Thèse	{	MM. FAVREL, <i>Président.</i>	{	<i>Juges.</i>
		DOURIS		
		PASTUREAU		

NANCY

IMPRIMERIE GRANDVILLE, 10, RUE DE MALZÉVILLE

1927

CONTRIBUTION AU DOSAGE DES COMPOSÉS ORGANIQUES

complètement oxydés par le mélange chromique

Détermination volumétrique de leur solubilité dans l'eau

THÈSE

POUR

l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université

(MENTION PHARMACIE)

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE LE AVRIL 1927

par

VLADIMIR MICHL

MAGISTER EN PHARMACIE DE L'UNIVERSITÉ CHARLES IV. DE PRAHA

Né à Tisnov (Tchécoslovaquie), le 2 Juin 1903

Examineurs de la Thèse	{	MM. FAVREL, <i>Président.</i>	{	<i>Juges.</i>
		DOURIS		
		PASTUREAU		

NANCY

IMPRIMERIE GRANDVILLE, 10, RUE DE MALZÉVILLE

1927

PERSONNEL ENSEIGNANT

DOYEN : M. BRUNTZ, *, I O, O, ✕, ✕.

ASSESEUR : M. PASTUREAU, *, I O.

PROFESSEURS :

MM. FAVREL, *, I O.....	Chimie organique.
GRÉLOT, *, I O, ✕.....	Pharmacie galénique.
BRUNTZ, *, I O, O, ✕, ✕.	Matière médicale.
DOURIS, I O, ✕, ✕.....	Toxicologie.
PASTUREAU, *, I O.....	Pharmacie chimique.
SEYOT, *, I O, ✕.....	Histoire naturelle.
LASSEUR, I O, ✕.....	Microbiologie.

AGRÉGÉ LIBRE :

M. GIRARDET, I O.....	Chimie et Toxicologie.
-----------------------	------------------------

CHARGÉS DE COURS :

MM. FAVREL, *, I O.....	Chimie minérale et minéralogie.
GRÉLOT, *, I O, ✕.....	Hydrologie.
BRUNTZ, *, I O, O, ✕, ✕.	Zoologie.
DOURIS, I O, ✕, ✕.....	Chimie biologique.
PILOT, I O.....	Physique.
VERNIER, I O.....	Hygiène.
RENARD, I O.....	Législation et Déontologie.
GILLOT, O, ✕.....	Pharmacotechnie.
CORDEBARD, O, ✕.....	Analyse chimique.



CHEFS DE TRAVAUX :

MM. VERNIER, I O.....	Microbiologie et Parasitologie.
GILLOT, O, ✕.....	Pharmacie.
CORDEBARD, O, ✕.....	Toxicologie, Chimie, Analyse chimique, Chimie Biologique.
STEIMETZ.....	Micrographie.
PILOT, I O, chargé de travaux.	Physique.

SECRÉTARIAT :

MM. BERTRAND, I O.....	Secrétaire.
ROVEL, *, I O.....	Secrétaire en disponibilité.

La Faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver ni les imputer.

PRÉFACE

Le bichromate de potassium, en solution sulfurique, est souvent employé, sous le nom de mélange chromique, comme agent d'oxydation en chimie organique. Il permet d'obtenir, par exemple, des aldéhydes et des acides aux dépens des alcools traités, suivant les conditions opératoires. En général, on peut constater que l'obtention de ces produits d'oxydation est subordonnée à l'emploi d'un mélange chromique contenant une proportion d'acide sulfurique relativement faible. En employant une proportion élevée d'acide sulfurique (50 % en volume) en présence d'un excès de bichromate de potassium, on peut, à la température d'ébullition du mélange, réaliser la décomposition complète d'un grand nombre de matières organiques. Dans ce cas :

les atomes de carbone sont transformés en gaz carbonique,
les atomes d'hydrogène donnent de l'eau,
les atomes d'azote passent à l'état d'ammoniac ou sont libérés en nature.

Cette oxydation a permis à un certain nombre de chimistes de doser le carbone de produits organiques en mesurant ou en pesant le gaz carbonique formé.

En 1920, M. Cordebard a montré que de nombreuses matières organiques, complètement oxydables par le mélange chromique, pouvaient être dosées de cette façon en déterminant par volumétrie la quantité de bichromate de potassium réduit. La méthode est rigoureusement applicable aux substances organiques complètement oxydables et donnant CO_2 , H_2O , NH_3 . Certains produits, donnant naissance dans les mêmes conditions à de l'acide acétique, lui ont fourni des résultats un peu moins précis.

L'acide acétique, en effet, très résistant à l'oxydation, est faiblement décomposé en gaz carbonique par le mélange chromique contenant 50 % d'acide sulfurique à la température de l'ébullition.

Depuis cette époque, en 1922, L. J. Simon a signalé que le remplacement du bichromate de potassium par le bichromate d'argent, permettait d'obtenir la décomposition complète de l'acide acétique et des substances lui donnant naissance dans les conditions opératoires précédentes.

J'ai voulu essayer l'oxydation de ces dernières substances par le mélange d'acide sulfurique et de bichromate d'argent ou plus exactement par le mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potassium en présence de la quantité théorique correspondante de nitrate d'argent. Afin de déterminer le quantum d'oxydation, j'ai employé une méthode de dosage volumétrique basée sur la détermination de l'anhydride chromique en excès après oxydation de la matière organique et précipitation de l'argent.

La première partie de ce travail est divisée en trois chapitres.

En premier lieu, prenant comme type un certain nombre de matières organiques hydrocarbonées, j'ai vérifié la régularité de leur oxydation et le temps nécessaire à celle-ci. J'ai montré, ainsi que M. Cordebard l'annonçait, que la présence d'acide azotique dans le mélange n'avait pas d'influence sur la quantité d'acide chromique réduit, ni sur la vitesse de la décomposition.

Le deuxième chapitre est consacré spécialement à l'oxydation systématique de l'acide acétique par le mélange chromique en présence de nitrate d'argent. Les résultats obtenus permettent de constater que l'oxydation signalée par L. J. Simon, au moyen de bichromate d'argent en solution sulfurique, est réalisable par l'addition de nitrate d'argent au mélange sulfochromique. J'ai pu déterminer, par volumétrie, que la quantité d'acide chromique réduit correspondait à la théorie, pour un certain nombre de substances organiques donnant naissance à de l'acide acétique dans le traitement par le mélange chromique seul, si on opérait leur oxydation en présence de nitrate d'argent.

Un troisième chapitre est consacré à des remarques personnelles relatives à l'emploi de cette méthode :

- a) instabilité du bichromate d'argent ;
- b) résistance variable à l'oxydation de produits organiques de composition voisine ;
- c) détermination d'un coefficient empirique d'oxydation pour certaines substances particulièrement résistantes. Essais d'oxydation de quelques alcaloïdes ;

d) réduction de CrO_3 supérieure à la théorie avec quelques substances organiques donnant comme terme intermédiaire d'oxydation de l'aldéhyde éthylique.

La deuxième partie de ce travail a pour but de montrer l'emploi qui peut être fait de la méthode pour la détermination de la solubilité dans l'eau des matières organiques complètement oxydables.

Dans le premier chapitre, je rappelle les procédés employés par différents auteurs pour la mise en solution des substances dans l'eau et la détermination de la quantité de produit ainsi solubilisée. Je décris ensuite l'appareil que j'ai employé dans ce but et le mode opératoire adopté dans mes essais.

Les résultats obtenus dans la détermination de solubilité des matières organiques complètement oxydables par le mélange sulfochromique seul, sont exposés dans un deuxième chapitre.

Le troisième chapitre vise spécialement la détermination de la solubilité des matières organiques complètement oxydables en présence du nitrate d'argent.

Je signale enfin les résultats obtenus dans la détermination de solubilité des substances donnant un coefficient d'oxydation empirique stable dans un temps donné.

Je n'ai point la prétention d'avoir épuisé le sujet. Au fur et à mesure de ces essais, je me suis rendu compte de son étendue et des applications nombreuses auxquelles cette méthode pouvait prétendre. Dans ce modeste travail, je me suis attaché simplement à donner des résultats constants, regrettant de ne pouvoir consacrer plus de temps à la détermination de la solubilité

dans l'eau d'un plus grand nombre de matières organiques chimiquement définies.

Mais avant de quitter la France, qu'il me soit permis de remercier du fond du cœur tous mes maîtres de la Faculté de Pharmacie de Nancy, qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je prie M. le Doyen Bruntz d'agréer l'hommage de ma respectueuse reconnaissance pour l'excellent accueil qu'il m'a réservé à l'Université de Nancy.

J'adresse l'expression de ma vive gratitude à M. le Professeur Pastureau, qui a bien voulu mettre à ma disposition les ressources de son laboratoire.

Je remercie bien sincèrement M. le Professeur Favrel et M. le Professeur Douris de vouloir bien me faire le grand honneur de juger ce travail.

Je tiens à exprimer ici mes remerciements les plus sincères à M. Cordebard, chef de travaux de chimie, qui m'a indiqué le sujet de cette thèse et qui m'a suivi pas à pas dans mon travail avec une bienveillance et un intérêt dont je garderai toujours le souvenir.

J'exprime enfin le témoignage de ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont aidé et dont l'amitié m'a beaucoup touché.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

DOSAGE PAR OXYDATION de matières organiques complètement oxydables par le mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potassium

Dans tous les essais signalés au cours de ce travail, j'ai employé pour l'oxydation des produits traités un mélange chromiqué ainsi préparé :

Acide sulfurique pur 66° Baumé. un volume
Solution normale oxydante de
bichromate de potassium..... un volume

Cette solution normale de bichromate obtenue en dissolvant 49 gr. 03 de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ cristallisé pur dans un litre d'eau est susceptible de céder un demi-atome d'oxygène lors de sa réduction.

L'oxydation a été effectuée à la température d'ébullition du mélange (139°-140°) dans un ballon de verre

Pyrex sphérique à fond plat de 250 cm³, rodé, s'adaptant très exactement à un réfrigérant vertical en verre Pyrex à quatre boules de 30 cm de longueur. La substance organique a été préalablement dissoute soit dans la solution de bichromate, soit dans l'acide sulfurique à froid suivant sa solubilité ou son insolubilité dans l'eau. La durée de l'oxydation indiquée dans les essais représente le temps d'ébullition du mélange.

La détermination de l'excès d'acide chromique, non réduit pendant l'opération, a été opérée après refroidissement du mélange oxydant et dilution à dix fois son volume par addition d'eau distillée, au moyen d'une solution décimale de sulfate ferreux ammoniacal, par essais à la touche au ferricyanure de potassium.

La solution de sulfate ferreux ammoniacal à 39 gr. 20 par litre doit réduire très exactement son propre volume de solution décimale de bichromate de potassium.

Le tableau ci-dessous donne des essais d'oxydation relatifs aux substances hydrocarbonées régulièrement oxydables par le mélange chromique.

Il indique :

- 1° Le nom du produit ;
- 2° Sa formule brute ;
- 3° Son poids moléculaire ;
- 4° et 5° L'oxygène emprunté au mélange chromique (nombre d'atomes d'O et nombre de litres N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ correspondant) ;
- 6° le poids de produit théoriquement nécessaire à la réduction de 1 cm³ de solution N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$. Il est donné par le quotient suivant :

Poids moléculaire en grammes

Nombre de centimètres cubes de solution N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ théoriquement nécessaires à l'oxydation de la molécule-gramme.

7° Le nombre de centimètres cubes de solution N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ théoriquement réduits par 0 gr. 10 du produit.

Ce chiffre est donné par le quotient suivant :

Nombre de centimètres cubes de solution N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ théoriquement nécessaires à l'oxydation de la molécule

Poids moléculaire en décigrammes.

8° Le nombre de centimètres cubes de solution N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ expérimentalement réduits par 0 gr. 10 du produit. Les chiffres indiqués représentent la moyenne d'environ 3 à 4 essais portant sur un produit recristallisé et pur ;

9° La durée d'ébullition du mélange chromique.

PRODUIT	FORMULE brute	POIDS moléculaire	QUANTITÉ d'oxygène nécessaire à l'oxydation exprimée en		1 cm ³ de sol. N de Cr ² O ³ K ³ correspondant à	NOMBRE de cm ³ de sol N de Cr ² O ³ K ³ réduits par 0 gr. 40 de produit		DURÉE de l'opération
			Atomes	Litres de sol. N de Cr ² O ³ K ³		Théoriquement	Expérimentalement	
Acide citrique.....	C ⁶ H ¹⁰ O ⁸	210	9	18	gr. 0,0416	8,57	8,70	2' - 5'
Acide tartrique.....	C ⁴ H ⁶ O ⁶	150	5	10	0,045	6,66	6,59	5'
Émélique.....	C ⁷ H ¹⁰ O ⁷ SbK. 4/2 H ² O	332	12	24	0,0276	3,61	3,65	5'
Acide benzoïque.....	C ⁷ H ⁶ O ²	122	15	30	0,00406	24,63	24,54	10' - 15'
Benzoate de soude....	C ⁷ H ⁵ O ² Na	144	15	30	0,00480	24,35	24,34	10'
Acide salicylique.....	C ⁷ H ⁶ O ³	138	14	28	0,00493	20,28	20,24	10'
Salol.....	C ¹³ H ¹⁰ O ³	214	28	56	0,00382	26,17	26,21	15'
Bétol.....	C ¹⁷ H ¹² O ³	264	37	74	0,00356	28,08	28,49	20'
Résorcine.....	C ⁶ H ⁶ O ²	110	13	26	0,00423	23,64	23,50	5'
Vanilline.....	C ⁸ H ⁸ O ³	152	17	34	0,00447	22,37	22,34	5'
Duotal.....	C ¹⁵ H ¹⁴ O ⁵	274	32	64	0,00428	23,36	23,43	5'

Influence de l'acide nitrique dans les oxydations par le mélange sulfo-chromique

Les essais suivants montrent que l'acide nitrique ajouté, même en quantité appréciable, au mélange sulfo-chromique ne joue aucun rôle dans la réduction de l'acide chromique et n'agit pas lui-même comme oxydant dans cette méthode.

Mais dans ce cas, le dosage de l'excès d'acide chromique, après oxydation de la matière organique, doit être effectué d'une façon spéciale, la solution décimale de sulfate ferreux étant oxydée à froid, même après dilution, par l'acide nitrique libre. J'ai employé dans cette détermination la méthode qui consiste à doser l'iode libéré des iodures par l'acide chromique en milieu acide. Cette mise en liberté d'iode se fait d'après l'équation suivante :



L'iode libéré est titré au moyen d'une solution décimale d'hyposulfite de soude.

Plusieurs essais opérés à froid m'ont permis de constater que le mélange de :

10 cm³ de solution N/10 de bichromate de potassium

10 cm³ d'SO⁴H² concentré pur

et de quantités variables d'acide nitrique pur (0 cm³, 1 cm³, 5 cm³, 10 cm³),

dilué finalement à 100 cm³ avec de l'eau distillée et additionné de 1 gr. d'iodure de potassium, mettait en liberté

la quantité théorique d'iode. J'ai dû régulièrement employer pour la décoloration 10 cm³ d'hyposulfite de soude N/10.

Des essais opérés en portant à l'ébullition pendant 15 minutes des mélanges de :

10 cm³ de solution N/10 de bichromate de potassium,
10 cm³ d'SO⁴H² concentré pur,
et 0 cm³, 1 cm³, 5 cm³, 10 cm³ d'acide nitrique pur,
m'ont donné les mêmes chiffres après refroidissement, dilution à 100 cm³ et addition de 1 gr. d'iodure de potassium.

En présence des matières organiques, la réduction du mélange sulfochromique reste la même quelle que soit la proportion d'acide nitrique pur ajoutée. Le tableau suivant indique les résultats obtenus avec quelques substances organiques prises comme types. La vitesse d'oxydation elle-même ne paraît pas accélérée.

QUANTITÉ de solution N/10 de Cr ² O ⁷ K ² et d'SO ⁴ H ² pur	QUANTITÉ d'acide nitrique	QUANTITÉ d'iode mise en liberté
aa 10 cm ³	0 cm ³	0 gr. 127
aa 10 cm ³	0 cm ³ 5	0 gr. 127
aa 10 cm ³	5 cm ³	0 gr. 126
aa 10 cm ³	10 cm ³	0 gr. 126

QUANTITÉ de solution N de Cr ² O ⁷ K ² et d'SO ⁴ H ² pur	ACIDE citrique	QUANTITÉ d'acide nitrique	QUANTITÉ de solution N de Cr ² O ⁷ K ² réduit
aa 10 cm ³	0 gr. 10	0 cm ³	8 cm ³ 30
aa 10 cm ³	0 gr. 10	1 cm ³	8 cm ³ 46
aa 10 cm ³	0 gr. 10	10 cm ³	8 cm ³ 40
	ACIDE salicylique		
aa 25 cm ³	0 gr. 10	0 cm ³	20 cm ³ 24
aa 25 cm ³	0 gr. 10	1 cm ³	20 cm ³ 20
aa 25 cm ³	0 gr. 10	10 cm ³	20 cm ³ 24

QUANTITÉ de solution N de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ et d' SO_4H_2 pur	VANILLINE	QUANTITÉ d'acide nitrique	QUANTITÉ de solution N de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ réduit
aa 25 cm ³	0 gr. 10	0 cm ³	22 cm ³ 34
aa 25 cm ³	0 gr. 10	1 cm ³	22 cm ³ 30
aa 25 cm ³	0 gr. 10	10 cm ³	22 cm ³

CHAPITRE II

OXYDATION DE L'ACIDE ACÉTIQUE

par le mélange sulfochromique
en présence d'azotate d'argent

L'acide acétique n'est pas oxydé complètement avec formation de CO^2 et d' H^2O par le mélange sulfochromique à l'ébullition. Son oxydation partielle dépend des conditions dans lesquelles elle est effectuée.

M. CORDEBARD(1) a montré « qu'il se comporte comme une substance difficilement oxydable. Son oxydation profonde est d'autant plus avancée que la proportion d'acide sulfurique dans le mélange chromique est plus forte, que la température est plus élevée, que la durée de l'opération est plus longue ».

De ses expériences, il résulte qu'après 10 minutes d'ébullition avec le mélange sulfochromique, l'oxydation d'une molécule-gramme d'acide acétique correspond à peine à 50 cm^3 de solution N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$, alors que son oxydation complète exigerait 160 fois plus, soit 8.000 cm^3 de cette solution.

(1) Henri CORDEBARD, Thèse doct. pharm., Nancy, année 1922.

En 1922, L. J. SIMON (1) a signalé également la résistance à l'oxydation de l'acide acétique par le mélange d'acide sulfurique et d'anhydride chromique. En opérant sur plusieurs sels métalliques de l'acide acétique, il a remarqué que l'oxyde d'argent « manifestait une influence favorable ». Il a pu, en sa présence, réaliser l'oxydation complète de cet acide par l'emploi à chaud d'un mélange d'acide sulfurique concentré et de bichromate d'argent. Après avoir exposé les résultats obtenus par l'action de l'anhydride chromique d'une part et du chromate d'argent d'autre part, sur un certain nombre de dérivés acétylés organiques, en présence d'acide sulfurique, il conclut :

« De mes essais il résulte :

« 1° que par l'emploi du mélange d'acide sulfurique et d'anhydride chromique, l'acide acétique combiné résiste presque complètement à l'oxydation ;

« 2° qu'il est presque complètement brûlé par l'emploi d'acide sulfurique et de chromate d'argent ;

« Le rôle du chromate d'argent paraît spécifique : il ne peut être remplacé par le chromate de plomb ; l'emploi de sels de mercure, de nickel, de cobalt n'a pas conduit non plus à des résultats comparables.

« Les homologues de l'acide acétique et les alcools primaires correspondants ne sont pas complètement brûlés par l'emploi de l'anhydride chromique, mais on peut y parvenir par l'emploi du chromate d'argent ».

Pratiquement, les essais effectués par SIMON ont été réalisés à la température de 100° avec de l'acide sulfu-

(1) L. J. SIMON, *C. R. Ac. Sc.*, t. 174, p. 1706, année 1922.

rique concentré en présence d'anhydride chromique ou de bichromate d'argent. Le quantum de l'oxydation obtenue repose sur la mesure du gaz carbonique produit.

Sur le conseil de M. Cordebard, j'ai pu vérifier que l'oxydation de l'acide acétique et de nombreuses substances organiques lui donnant naissance dans le traitement par le mélange sulfochromique était complète à la température de l'ébullition par un mélange contenant 50 % d'acide sulfurique et de bichromate d'argent.

Afin d'éviter dans les dosages l'emploi du bichromate d'argent, dont la composition, ainsi que je l'établirai par la suite, est très variable, j'ai réalisé l'oxydation complète de ces substances par le mélange suivant :

Acide sulfurique concentré.....	un volume
Solution N de bichromate de K.	un volume
Nitrate d'argent cristallisé.....	quantité corres-
	pondante au poids de $\text{Cr}^2\text{O}^3\cdot\text{K}^2$ susceptible de for-
	mer la quantité théorique de $\text{Cr}^2\text{O}^3\cdot\text{Ag}^2$.

En principe, l'oxydation a été réalisée à la température d'ébullition dans le ballon à réfrigérant ascendant précédemment décrit.

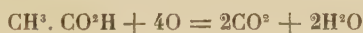
La détermination de l'excès d'acide chromique, en vue de connaître la quantité d'acide chromique réduit et par suite le quantum d'oxydation, a été effectuée par la solution de sulfate ferreux décimormale et essais à la touche au ferricyanure de K, après précipitation de l'argent en solution au moyen de chlorure de sodium. Cette précipitation de l'argent à l'état de chlorure a pour but d'éviter la formation de ferricyanure d'argent dont la coloration orangée nuit à la sensibilité du virage.

Oxydation systématique de l'acide acétique par le mélange sulfochromique en présence de nitrate d'argent

En premier lieu, j'ai réalisé l'oxydation de l'acide acétique et les dosages relatifs à celle ci de la façon suivante :

Les essais d'oxydation de l'acide acétique ont porté sur 10 cm³ de solution N/10 d'acide acétique contenant 6 gr. 00 d'acide acétique pur par litre d'eau distillée. La prise d'essai correspond ainsi à 0 g. 060 d'acide acétique.

L'oxydation complète de la molécule-gramme d'acide acétique exige 4 atomes d'oxygène ainsi qu'il résulte de l'équation :



ce qui représente 8 litres de solution N de Cr²O⁷K².

La quantité de bichromate de potassium théoriquement nécessaire à l'oxydation de 0 gr. 060 d'acide acétique, de la prise d'essai, est donc de $\frac{8000}{1000}$ soit 8 cm³ de Cr²O⁷K² normal. Pratiquement, afin d'opérer en présence d'un excès de bichromate de potassium, j'ai employé régulièrement 10 cm³ de Cr²O⁷K² normal.

Le bichromate d'argent se produit par double décomposition entre le bichromate de K et le nitrate d'argent :



La quantité de nitrate d'argent correspondant aux 8 cm³ de solution normale de Cr²O⁷K² théoriquement nécessaires a été calculée ainsi :

8 cm³ de solution normale de Cr²O⁷K² contenant

0 gr. 049 $\times$ 8 = 0 gr. 392 de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ cristallisé, la quantité théorique correspondante est de

$$\frac{340 \times 0,392}{294} = 0 \text{ gr. } 435 \text{ de } \text{NO}^3 \text{ Ag cristallisé.}$$

Premier essai. — Dans le ballon muni du réfrigérant ascendant j'ai introduit :

10 cm³ de solution d'acide acétique N/10,

10 cm³ de solution de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ N,

0 gr. 455 de nitrate d'argent cristallisé,

puis, par l'extrémité supérieure du réfrigérant vertical,

20 cm³ d'acide sulfurique pur à 66° Baumé.

Après une heure d'ébullition puis refroidissement j'ai complété le volume du mélange à 100 cm³ avec de l'eau distillée, précipité l'argent en solution par un excès de solution de chlorure de sodium, soit 20 cm³ à 10 %, et déterminé par la solution de sulfate ferreux ammoniacal N/10 l'excès d'acide chromique non réduit.

La quantité de solution N/10 de sulfate ferreux ammoniacal nécessaire étant de 20 cm³, la quantité de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2\text{N}$ réduit dans l'opération est de 10 cm³ — $\frac{20}{10}$ cm³ ou 10 cm³ — 2 cm³, soit 8 cm³. C'est précisément la quantité théorique correspondant à l'oxydation complète de l'acide acétique.

L'oxydation de l'acide acétique dans ces conditions n'est pas instantanée. Elle est même assez lente ainsi que permettent d'en juger les essais suivants :

Dans les conditions ci-dessus précisées, avec la quantité de nitrate d'argent strictement théorique, on constate qu'il faut 30 minutes au moins d'ébullition du mélange pour obtenir l'oxydation complète. L'emploi d'une

quantité supérieure de nitrate d'argent n'accélère pas la vitesse de l'oxydation.

Pour des durées d'ébullition inférieures à 30 minutes, on obtient les chiffres suivants qui représentent la moyenne de nombreux essais effectués dans ce but.

Après 5 minutes d'ébullition, la réduction est de 6 cm³ 07 de sol. N de Cr²O⁷K²; l'oxydation représente 75 %.

Après 10 minutes d'ébullition, la réduction est de 7 cm³ 03 de sol. N de Cr²O⁷K²; l'oxydation représente 88 %.

Après 15 minutes d'ébullition, la réduction est de 7 cm³ 45 de sol. N de Cr²O⁷K²; l'oxydation représente 93 %.

Après 20 minutes d'ébullition, la réduction est de 7 cm³ 80 de sol. N de Cr²O⁷K²; l'oxydation représente 97 %.

Après 25 minutes d'ébullition, la réduction est de 7 cm³ 95 de sol. N de Cr²O⁷K²; l'oxydation représente 99 %.

Après 30 minutes d'ébullition, la réduction est de 8 cm³ de sol. N de Cr²O⁷K²; l'oxydation représente 100 %.

La proportion de nitrate d'argent influe principalement sur la durée de l'oxydation. Il est facile de se rendre compte que cette durée doit être d'autant plus longue que la quantité de nitrate d'argent est plus faible. En opérant dans les conditions ci-dessus indiquées :

10 cm³ de solution N/10 d'acide acétique,
10 cm³ de solution N de bichromate de K,
20 cm³ d'acide sulfurique concentré

et des proportions de nitrate d'argent décroissantes, toujours inférieures à la quantité théoriquement nécessaire à la transformation complète du bichromate de K en bichromate d'argent, j'ai obtenu les résultats suivants :

Avec 0 gr. 400 NO^3Ag

Après 10 minutes d'ébullition, la réduction est de 7 cm^3 de sol. N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$; l'oxydation représente 86 %.

Après 15 minutes d'ébullition, la réduction est de 7 cm^3 de sol. N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$; l'oxydation représente 91 %.

Après 25 minutes d'ébullition, la réduction est de 7 cm^3 de sol. N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$; l'oxydation représente 98 %.

Après 30 minutes d'ébullition, la réduction est de 7 cm^3 de sol. N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$; l'oxydation représente 99 %.

Après 35 minutes d'ébullition, la réduction est de 8 cm^3 de sol. N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$; l'oxydation représente 100 %.

Avec 0 gr. 300 NO^3Ag

Après 10 minutes d'ébullition, la réduction est de 6 cm^3 de sol. N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$; l'oxydation représente 84 %.

Après 15 minutes d'ébullition, la réduction est de 7 cm^3 de sol. N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$; l'oxydation représente 90 %.

Après 20 minutes d'ébullition, la réduction est de 7 cm^3 de sol. N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$; l'oxydation représente 94 %.

Après 30 minutes d'ébullition, la réduction est de 7 cm^3 de sol. N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$; l'oxydation représente 98 %.

Après 35 minutes d'ébullition, la réduction est de 7 cm^3 de sol. N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$; l'oxydation représente 99 %.

Après 40 minutes d'ébullition, la réduction est de 8 cm^3 de sol. N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$; l'oxydation représente 100 %.

Avec 0 gr. 225 NO^3Ag

Après 10 minutes d'ébullition, la réduction est de 6 cm^3 de sol. N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$; l'oxydation représente 80 %.

Après 20 minutes d'ébullition, la réduction est de 7 cm^3 de sol. N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$; l'oxydation représente 93 %.

Après 30 minutes d'ébullition, la réduction est de 7 cm^3 de sol. N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$; l'oxydation représente 96 %.

Après 40 minutes d'ébullition, la réduction est de 7 cm^3 de sol. N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$; l'oxydation représente 98 %.

Après 45 minutes d'ébullition, la réduction est de 8 cm^3 de sol. N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$; l'oxydation représente 100 %.

Avec 0 gr. 10 NO^3Ag

Après 15 minutes d'ébullition, la réduction est de $5 \text{ cm}^3 50$ de sol. N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$; l'oxydation représente 69 %.

Après 30 minutes d'ébullition, la réduction est de $6 \text{ cm}^3 80$ de sol. N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$; l'oxydation représente 85 %.

Après 45 minutes d'ébullition, la réduction est de $7 \text{ cm}^3 40$ de sol. N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$; l'oxydation représente 92 %.

Après 60 minutes d'ébullition, la réduction est de $7 \text{ cm}^3 86$ de sol. N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$; l'oxydation représente 97 %.

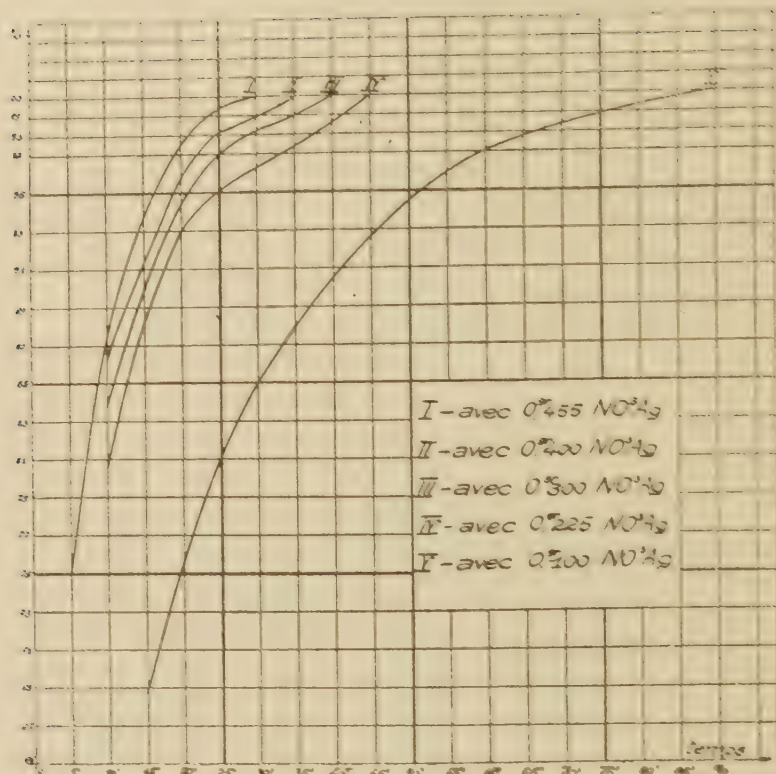
Après 75 minutes d'ébullition, la réduction est de $7 \text{ cm}^3 90$ de sol. N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$; l'oxydation représente 99 %.

Après 90 minutes d'ébullition, la réduction est de 8 cm^3 de sol. N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$; l'oxydation représente 100 %.

En employant un poids de nitrate d'argent supérieur à la quantité théorique susceptible de transformer entièrement le bichromate de potassium, la durée nécessaire à l'oxydation complète de l'acide acétique n'est pas sensiblement diminuée.

Le phénomène peut être représenté graphiquement par les courbes suivantes. Elles ont été obtenues en portant en abscisses les durées de l'ébullition exprimées en minutes, et en ordonnées les pourcentages de l'oxydation.

GRAPHIQUE



Acétates métalliques

Les acétates métalliques m'ont donné des résultats en tous points comparables à ceux signalés précédemment pour l'oxydation de l'acide acétique. En particulier, en opérant avec l'acétate de plomb cristallisé $C^2H^3O^4Pb.3H^2O$, préalablement titré par dosage gravi-

métrique à l'état de sulfate de plomb, j'ai obtenu des résultats sensiblement théoriques.

L'oxydation de 0 gr. 10 de ce produit par 10 cm³ de bichromate normal, 10 cm³ d'acide sulfurique, en présence de 0 gr. 280 de nitrate d'argent, correspond en 30 minutes à la réduction de 3 cm³ 89 de solution N de bichromate. La quantité théorique calculée est de 3 cm³ 69.

L'oxydation de 0 gr. 10 d'acétate neutre de cuivre cristallisé avec une molécule d'eau par 10 cm³ de solution N de bichromate, 10 cm³ d'acide sulfurique en présence de 0 gr. 50 de nitrate d'argent correspond en 30 minutes à la réduction de 6 cm³ 69 de solution N de bichromate. La quantité théorique calculée est de 7 cm³.

**Oxydation en présence de nitrate d'argent de matières organiques
libérant de l'acide acétique
dans leur traitement par le mélange sulfochromique seul**

Il convient de distinguer 2 groupes de substances susceptibles de libérer de l'acide acétique dans leur traitement par le mélange sulfochromique seul.

- 1° Les éthers-sels dont le radical acide est l'acide acétique et les combinaisons diverses de l'acide acétique avec des molécules à fonctions différentes.
- 2° Les combinaisons organiques complexes dans lesquelles un ou plusieurs groupements CH³-C-R

(R indiquant le reste de la molécule) sont transformés en acide acétique.

En général, on peut présumer qu'il y aura formation de l'acide acétique suivant les groupements moléculaires. D'après M. CORDEBARD, « il y a formation d'acide acétique lorsque la substance organique essayée renferme le groupement $\text{CH}^3\text{-C}$, ce dernier C étant le support d'une fonction susceptible de se transformer en radical carboxylique COOH .

« Cette formation a toujours lieu dans les corps de la série grasse, lorsque le radical CH^3 est relié directement ou indirectement par l'intermédiaire de groupes CH^2 ou CH à des fonctions alcools, aldéhydes, cétones ou acides.

« Le phénomène est moins général pour les corps de la série aromatique. La formation d'acide acétique, aux dépens de produits dont le noyau benzénique est simultanément porteur de chaînes latérales méthylées et de fonctions susceptibles de donner un radical COOH , n'a lieu que si la résistance du noyau est suffisamment affaiblie pour que l'oxydation commence par celui-ci, en respectant les chaînes méthylées. C'est le cas, par exemple, des amines, des phénols à chaînes latérales en CH^3 comme les toluïdines $\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{NH}^2$, le crésol $\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^3\text{OH}$, etc...

« Si la résistance du noyau n'est pas atténuée (toluène, xylène), et à plus forte raison lorsqu'elle est renforcée par la présence de fonctions ou de groupements résistants, l'oxydation commençant alors par les chaînes latérales qu'elle transforme en fonction COOH , il n'y a plus formation d'acide acétique.

« Les acides aromatiques dont l'oxydation est difficile, à chaîne latérale méthylée, ainsi que les alcools et les aldéhydes de même structure et susceptibles par suite de les produire, ne donnent pas d'acide acétique.

« Dans la série grasse, l'oxydation des alcools et des aldéhydes se fait d'abord en acides correspondants, de telle sorte que l'oxydation porte en fait sur ces acides gras.»

L.-J. SIMON a présenté des conclusions du même ordre :

« L'oxydation par l'anhydride chromique brûle les acides, atome par atome, en commençant par l'atome du groupe carbonyle CO^2H et l'oxydation s'arrête lorsqu'on arrive à l'acide acétique qui, dans ces conditions, n'est que très incomplètement brûlé...

« ... Les acides homologues de l'acide acétique sont, comme l'acide acétique lui-même, complètement brûlés par le chromate d'argent et l'acide sulfurique.» (1)

« Beaucoup de substances organiques sont complètement brûlées par le mélange d'acide sulfurique et d'anhydride chromique : ce sont celles qui ont une chaîne linéaire aux extrémités de laquelle sont fixés des groupes fonctionnels oxygénés ; ce sont aussi les dérivés phénoliques et les acides benzéniques substitués directement sur le noyau aromatique. D'autres résistent en partie à ce mélange oxydant, mais sont complètement brûlées si on remplace CrO^3 par CrO^4Ag^2 : ce sont les dérivés de substitution des précédents par un groupe

(1) L.-J. SIMON, *C. R. Ac. Sc.*, t. 173, p. 167, ann. 1922.

CH^3 (ou $\text{C}^n\text{H}^{2n+1}$) lié à un atome de carbone; ce sont également les dérivés benzéniques qui résultent de l'intercalation d'un groupe CH^2 entre le noyau et le groupe fonctionnel » (1).

L'auteur laisse évidemment entendre qu'il y a formation d'acide acétique avec ces substances résistantes, en l'absence de sel d'argent.

D'après cet auteur (2), « le bichromate d'argent se révèle comme un oxydant beaucoup plus énergique que l'acide chromique; il permet de brûler complètement l'acide acétique. Cette propriété est spécifique de l'argent, aucun autre bichromate ne la possède. Les autres chromates métalliques ont une action beaucoup moins marquée. Le chromate de cobalt, par exemple, le plus avantageux de ceux-ci, laisse intact le tiers environ de l'acide acétique ».

L'addition de sulfate mercurique au mélange sulfochromique, signalé par M. Daniel FLORENTIN (3) pour le dosage du carbone de certaines matières organiques et des houilles, serait, d'après SIMON, insuffisante pour l'oxydation de l'acide acétique.

Mode opératoire adopté dans l'oxydation par le mélange argentosulfochromique

1° La substance à oxyder est dissoute dans un léger excès, exactement mesuré, de solution N de bichromate de potassium.

(1) L.-J. SIMON, *C. R. Ac. Sc.*, t. 173, p. 1070, ann. 1922.

(2) L.-J. SIMON, *C. R. Ac. Sc.*, t. 178, p. 1816, ann. 1924.

(3) Daniel FLORENTIN, *Bull. Soc. Chim.*, t. 35, p. 228, ann. 1924.

2° On ajoute à la solution obtenue la quantité de nitrate d'argent correspondant à la formation du poids de bichromate d'argent nécessaire à l'oxydation de l'acide acétique pouvant se produire.

La quantité d'azotate d'argent nécessaire peut être facilement calculée d'après la formule suivante :

$$q = K \frac{n}{M}$$

Dans cette formule :

q est la quantité de nitrate d'argent cherchée ;

K est un coefficient qui, pour 0 gr. 10 de produit, est égal à 45,5 ;

n représente le nombre de molécules d'acide acétique pouvant se former pendant l'oxydation d'une molécule de produit ;

M est le poids moléculaire du produit essayé.

3° La solution bichromatée de substance à oxyder, additionnée de nitrate d'argent, étant placée dans le ballon sphérique rodé de 250 cm³, on relie ce dernier au réfrigérant vertical, puis on verse doucement par l'extrémité supérieure de ce réfrigérant un égal volume d'acide sulfurique pur à 66° Baumé.

4° On porte le mélange à une ébullition aussi douce que possible au moyen d'un petit brûleur à gaz.

La durée de l'oxydation, en général assez longue, varie suivant les substances traitées.

J'expose sous forme de tableau les essais d'oxydation de quelques substances organiques prises comme types. Le premier tableau indique les résultats obtenus dans

l'oxydation par le mélange chromique seul de produits appartenant aux deux groupes signalés plus haut.

Les quantités d'oxygène nécessaires de même que les nombres de centimètres cubes de solution N de bichromate devant être réduits par 0 gr. 10 de produit, ont été calculés d'après formation supposée d'acide acétique, considéré comme indécomposable.

PRODUIT	FORMULE brute	POIDS moléculaire	NOMBRE de molécules d'ac. acétique formé	QUANTITÉ d'oxygène nécessaire à l'oxydation exprimée en		NOMBRE de cm ³ de sol. N de Cr ² O ⁷ K ² réduits par 0 gr. 10 de produit		DURÉE de l'opération
				Atomes	Litres de sol. N de Cr ² O ⁷ K ²	Théori- quement	Expéri- mentale- ment	
Aspirine	C ⁹ H ⁸ O ⁴	180	1	14	28	45,83	45,88	45'
Acétanilide.....	C ⁸ H ⁹ ON	135	1	14	28	20,74	21,30	45'
Exalgine.....	C ⁹ H ¹¹ ON	149	1	17	34	22,82	23,97	45'
Phénacétine.....	C ¹⁰ H ¹³ O ² N	179	2	15	30	16,76	18,1	45'
Salophène.....	C ¹² H ¹² O ⁴ N	271	1	27	54	49,93	21,1	60'
Acétone.....	C ³ H ⁶ O	58	1	4	8	13,80	18,09	40'
Valérianate de Zn...	C ¹⁰ H ¹⁸ O ⁴ Zn. 2 H ² O	304	2	17	34	41,18	43,45	45'
O-crésol.....	C ⁷ H ⁸ O	108	1	13	26	24,07	24,73	60'
Véronal.....	C ⁸ H ¹² O ² N ²	184	2	8	16	8,70	10,10	60'
Antipyrine*.....	C ¹¹ H ¹² ON ²	188	1	23	46	24,49	25,0	90'
Salipyrine*.....	C ¹³ H ¹⁴ O ⁴ N ²	326	1	37	74	22,70	24,0	60'

Les chiffres ci-dessus indiqués pour les produits marqués d'un astérisque sont calculés pour la mise en liberté de l'azote en nature.

Comme on peut s'en rendre compte et malgré la durée prolongée de l'ébullition, les chiffres expérimentalement obtenus sont assez voisins des chiffres théoriques, surtout lorsqu'il n'y a formation que d'une seule molécule d'acide acétique ou que le poids moléculaire du produit est élevé par rapport à la quantité d'acide acétique qui prend naissance. La différence serait considérablement réduite encore si, comme l'a indiqué M. CORDEBARD, on opérait sans réfrigérant de façon à laisser échapper l'acide acétique au fur et à mesure de sa formation et dans un temps plus court.

Le tableau comparatif suivant indique les résultats obtenus dans l'oxydation par le mélange sulfochromique, après addition de nitrate d'argent, des mêmes produits.

TABLÉAU

PRODUIT	FORMULE brute	Poids moléculaire	Nombre de molec. d'ac. acétique formé	QUANTITÉ d'oxygène nécessaire à l'oxydation exprimée en		1 cm ² de sol. N de Cr ² O ³ .K ² correspond à	NOMBRE de cm ³ de sol. N de Cr ² O ³ .K ² réduits par 0 gr. 10 de produit		QUANTITÉ d'azotate d'argent	DUREE de l'opération
				Atomes	Litres de sol. N de Cr ² O ³ .K ²		Théori- quement	Expéri- mentale- ment		
Aspirine	C ⁹ H ⁸ O ⁴	180	1	18	36	0,0030	20,00	19,81	0,253	45'
Acéfanilide	C ⁹ H ⁸ ON	135	1	18	36	0,00375	26,67	26,46	0,338	45'
Exalgine	C ⁹ H ¹⁰ ON	149	1	21	42	0,00355	28,49	28,22	0,305	45'
Phénacétine	C ¹⁰ H ¹² O ² N	179	2	23	46	0,00389	25,70	25,68	0,508	45'
Salophène	C ¹⁰ H ¹² O ² N	271	1	31	62	0,00437	22,88	22,27	0,163	60'
Acétone	C ³ H ⁶ O	58	1	8	46	0,00363	27,59	27,63	0,784	40'
Valérianate de Zn.	C ¹⁰ H ¹⁸ O ⁴ .Zn. 2 H ² O	304	2	25	50	0,00608	16,45	16,47	0,306	45'
O-crésol	C ⁷ H ⁸ O	108	1	17	34	0,00318	31,48	31,49	0,421	60'
Véronal	C ⁸ H ¹² O ² N ²	184	2	16	32	0,00575	47,39	47,35	0,495	60'
Antipyrine *	C ¹¹ H ¹² ON ²	188	1	27	54	0,00348	28,73	28,64	0,484	90'
Salipyrine *	C ¹⁵ H ¹⁸ O ⁴ N ²	326	1	41	82	0,00398	25,45	25,48	0,140	60'

Les chiffres ci-dessus indiqués pour les produits marqués d'un astérisque sont calculés pour la mise en liberté de l'azote en nature.

Les chiffres expérimentalement obtenus représentent les moyennes de plusieurs essais effectués sur des échantillons de produits cristallisés différents.

CHAPITRE III

REMARQUES PERSONNELLES

relatives

à l'emploi du mélange argento-sulfo-chromique

Instabilité du bichromate d'argent

L. J. SIMON (1) a signalé le premier qu'il devenait possible de brûler complètement, par l'emploi d'acide sulfurique et de chromate d'argent, l'acide acétique, ses homologues et les alcools primaires correspondants. « La méthode consiste à chauffer la substance organique avec un mélange d'acide sulfurique concentré et de chromate d'argent. Les proportions à employer ont été fixées par des expériences systématiques et l'on ne doit pas s'en écarter trop si l'on veut retirer de l'emploi de ce procédé tout ce qu'il peut donner. Pour brûler environ 0 gr. 10 de substance, on emploie environ 15 cm³ d'acide sulfurique concentré et 12 gr. de chromate d'ar-

(1) L. J. SIMON, *C. R. Ac. Sc.*, t. 174, p. 1706, année 1922.

gent. Il convient d'élever la température jusqu'à 100° en un temps donné (environ 30 minutes) et de maintenir à cette température, pendant un temps fixé (exactement 4 minutes), la fiole laboratoire où s'effectue l'oxydation. »

L'auteur mesurait le volume de gaz carbonique produit au moyen d'une burette de Bunte, légèrement modifiée, mise en relation avec la fiole laboratoire (1).

En 1923, L. J. SIMON et GUILLAUMIN (2) établirent « que certaines substances qui résistent plus ou moins au mélange d'acide sulfurique et d'anhydride chromique à 100° peuvent être brûlées par l'emploi du chromate d'argent ou plus exactement du bichromate $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{Ag}^2$. »

D'après ces auteurs « le bichromate d'argent employé a été préparé en précipitant une solution d'anhydride chromique pur par du nitrate d'argent. L'obligation, dans les expériences actuelles, d'en connaître la composition, nous a amené à vérifier qu'après lavage et dessiccation, il a exactement la composition $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{Ag}^2$ établie d'une part par le dosage de l'argent après fusion alcaline et d'autre part par le dosage volumétrique de CrO^3 . »

Plus tard, L. J. SIMON (3) a précisé encore l'emploi du bichromate d'argent. « Les chromates métalliques employés ont été préparés chacun par la méthode qui lui convient pour l'obtenir le plus riche possible en CrO^3 et comme ils sont loin d'être bien définis et comparables entre eux, on les a analysés et on a utilisé de chacun le

(1) J. GUYOT et L. J. SIMON, *C. R. Ac. Sc.*, t. 170, p. 514, année 1920.

(2) L. J. SIMON et A. J. A. GUILLAUMIN, *C. R. Ac. Sc.*, t. 176, p. 1065, année 1923.

(3) L. J. SIMON, *C. R. Ac. Sc.* t. 178, p. 1816 et t. 179, p. 973, année 1924.

poids qui correspond à une teneur constante en CrO^3 : celle que renferment 4 gr. de bichromate d'argent, le seul qui soit parfaitement défini. »

« En résumé, dans la technique d'oxydation argento-sulfochromique, on emploiera, suivant les cas, 4 gr. de bichromate d'argent et 30 minutes de chauffe ou 12 gr. de bichromate d'argent et seulement 4 minutes de chauffe. »

Tous ces essais laissent supposer que le bichromate d'argent $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{Ag}^2$, peut être obtenu chimiquement pur par précipitation d'une solution d'anhydride chromique au moyen de nitrate d'argent, lavage et dessiccation.

Plusieurs auteurs sont en désaccord au sujet de la stabilité du bichromate d'argent. D'après SCHULERUD (1) « si on mélange une solution d'azotate d'argent et une solution de bichromate de potassium, on obtient une poudre cristalline rouge foncé de bichromate d'argent. » Erich JAGER et Gerhard KRÜSS (2) disent qu'on n'obtient pas ainsi la combinaison exacte $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{Ag}^2$, le produit renfermant toujours une grande quantité de chromate neutre d'argent.

W. AUTENRIETH (3) a repris systématiquement l'étude de la question. Ses conclusions sont les suivantes :

« Si on fait réagir une solution de bichromate de potassium et une solution de nitrate d'argent, cette dernière étant en excès, on obtient du chromate neutre

(1) L. SCHULERUD, *Journ. f. prakt. Chem. N.F.*, t. 19, p. 36, année 1879.

(2) E. JAGER et G. KRÜSS, *Ber. d. d. chem. Ges.*, t. 22, p. 2030, année 1889.

(3) W. AUTENRIETH, *Ber. d. d. chem. Ges.*, t. 35, p. 2057, année 1902.

d'argent (CrO_4Ag^2) et le résultat est le même que l'on opère à froid ou à chaud. Inversement, si on mélange une solution de nitrate d'argent et une solution de bichromate de potassium, cette dernière étant en grand excès, on obtient également un précipité rouge-brun ayant le même aspect que le précipité obtenu avec du chromate neutre de potassium. Ce précipité essoré et lavé par une petite quantité d'eau froide, est composé pour la plus grande partie de bichromate d'argent. Mais si on lave le précipité avec une grande quantité d'eau, jusqu'à ce qu'on obtienne une eau de lavage peu colorée en jaune, le précipité résiduel est constitué par du chromate neutre d'argent. »

D'après AUTENRIETH, la préparation du bichromate d'argent est facile si on opère d'après les méthodes suivantes :

1° par double décomposition à chaud entre le nitrate d'argent et le bichromate de potassium en présence d'acide nitrique. — L'auteur indique d'opérer ainsi : on mélange 20 cm^3 de solution d'azotate d'argent à 5 % et 20 cm^3 d'acide nitrique dilué à 10 % puis, portant le mélange à l'ébullition, on ajoute une solution de bichromate de potassium ou de chromate neutre de potassium. Le précipité qui se forme pendant le refroidissement est essoré et lavé avec une petite quantité d'eau froide. L'analyse montre que les cristaux obtenus sont constitués par du bichromate d'argent pur.

2° par double décomposition à chaud du nitrate d'argent par l'acide chromique. — On verse dans une solution bouillante d'azotate d'argent, une solution d'acide chromique en excès (1 gr. de nitrate d'argent, 0,692 gr.

d'anhydride chromique et 200 cm³ d'eau). Ce mélange limpide à chaud laisse précipiter par refroidissement des cristaux brillants bruns-noirs, rouges clairs par transparence. Ces cristaux sont constitués par du bichromate d'argent pur. On obtient le même résultat en ajoutant au mélange de l'acide acétique (1 gr. NO³Ag, 0 gr. 69 CrO³, 10 gr. CH³CO²H, 200 gr. H²O).

3° *par traitement du chromate neutre d'argent par l'acide nitrique.* — Le précipité de chromate neutre d'argent préparé par le chromate ou le bichromate de potassium et par la solution aqueuse de nitrate d'argent est essoré, lavé et, encore humide, dissous par ébullition dans une quantité d'acide nitrique au dixième suffisante pour obtenir une solution limpide. Par refroidissement, le bichromate d'argent précipite sous forme de cristaux brillants.

Afin de vérifier les assertions de ces différents auteurs, j'ai préparé, suivant leurs indications respectives, du bichromate d'argent et vérifié la composition des produits obtenus.

1° *Procédé de SCHULERUD.* — En mélangeant à froid des quantités théoriques de solution aqueuse de bichromate de potassium d'une part et de solution de nitrate d'argent d'autre part, j'ai obtenu un précipité rouge-brun et une liqueur surnageante colorée en jaune clair. Cette liqueur ne contenait plus d'argent en solution. Le précipité essoré et séché dans un exsiccateur à SO⁴H² a été analysé par les méthodes suivantes :

DOSAGE DE L'ARGENT. — 0 gr. 6966 de précipité ont été dissous dans 50 cm³ d'acide nitrique au demi à chaud et

la solution obtenue a été réduite par addition de quelques gouttes de solution de sulfite de soude. Le résidu d'évaporation de cette liqueur au bain-marie à sec a été repris par 50 cm³ d'eau contenant 1 cm³ d'acide nitrique. Cette liqueur, additionnée d'un excès de solution diluée d'acide chlorhydrique, a donné un précipité de chlorure d'argent qui, recueilli dans un creuset de Gooch taré, lavé, desséché à l'étuve à 100°, puis à 130°, a été pesé.

J'ai obtenu ainsi 0 gr. 4913 de chlorure d'argent correspondant à 0,3698 d'argent.

DOSAGE DE CrO³. — J'ai dissous 0,191 de produit dans 10 cm³ d'acide sulfurique concentré, dilué à 200 cm³ avec de l'eau et ajouté un excès de solution aqueuse de chlorure de sodium. Le dosage de l'acide chromique dissous a été effectué au moyen de la solution de sulfate ferreux ammoniacal N/10, par essais à la touche au ferricyanure de potassium. Il m'a fallu employer dans ce dosage 24 cm³ 95 de solution ferreuse décinormale, correspondant à 0,0832 de CrO³.

Ces résultats donnent les pourcentages suivants :

Ag.....	53,08 %	(théoriquement 49,79 %)
CrO ³	43,54 %	(— 46,32 %)

Le produit examiné, déficient en anhydride chromique, contient une proportion d'argent supérieure à la quantité théorique d'un bichromate d'argent Cr²O⁷Ag² pur. Il peut être considéré comme formé d'un mélange de bichromate et de chromate neutre d'argent.

2° *Procédé de SIMON*. — En mélangeant à froid une solution de nitrate d'argent et une solution d'anhydride chromique en excès, j'ai obtenu immédiatement un précipité finement cristallisé rouge-rubis. Ce produit essoré a été lavé rapidement avec très peu d'eau. Après dessicca-

tion à froid dans un exsiccateur à SO^4H^2 il a été analysé suivant les méthodes exposées précédemment.

DOSAGE DE L'ARGENT. — En opérant sur 0,6102 de produit j'ai obtenu 0,4030 AgCl , correspondant à 0,3033 d'Ag.

DOSAGE DE CrO^3 . — En opérant sur 0,1822 de produit, j'ai dû employer 26 cm^3 15 de solution ferreuse décinormale correspondant à 0,0870 de CrO^3 .

Ces résultats donnent les pourcentages suivants :

Ag.....	49,54 %	(théoriquement 49,97 %)
CrO^3	47,86 %	(théoriquement 46,32 %)

Ce produit se rapproche davantage du bichromate d'argent pur, mais contient un excès d'acide chromique.

3° *Procédé de AUTENRIETH*. — (Première méthode). Au mélange de 20 cm^3 de solution d'azotate d'argent à 5 % et 20 cm^3 d'acide nitrique à 10 %, porté à l'ébullition, j'ai ajouté un excès de solution de bichromate de potassium. Par refroidissement, j'ai obtenu un précipité cristallin brun-rouge brillant. Celui-ci, essoré, a été lavé avec 5 cm^3 d'eau distillée versée goutte à goutte. Il a été analysé comme précédemment.

DOSAGE DE L'ARGENT. — 0,3284 de produit m'ont donné 0,2215 AgCl correspondant à 0,1629 d'Ag.

DOSAGE DE CrO^3 . — En opérant sur 0,2244 de produit, j'ai dû employer 31 cm^3 80 de solution ferreuse décinormale correspondant à 0,0106 de CrO^3 .

Ces résultats donnent les pourcentages suivants :

Ag.....	49,61 %	(théoriquement 49,97 %)
CrO^3	47,22 %	(— 46,32 %)

Le produit ne correspond pas exactement à la formule $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ag}^2$ et contient encore un excès léger de CrO^3 .

On pourrait espérer débarrasser de l'excès de CrO^3 le précipité obtenu dans ces deux dernières méthodes par lavage à l'eau froide employée en plus forte proportion. En réalité, en opérant ce lavage successivement avec 20, 50 et 100 cm^3 d'eau froide, j'ai obtenu par analyse des chiffres correspondant à des pourcentages en CrO^3 déficitaires, de plus en plus faibles. L'eau froide décompose en effet le bichromate d'argent comme le montrent les essais suivants.

Décomposition du bichromate d'argent par l'eau froide

J'ai traité un gramme environ du produit obtenu par le procédé Simon, par broyage dans un mortier de verre avec 100 cm^3 d'eau distillée. La solution surnageante, très colorée en jaune, ne contenant pas d'argent, a été décantée puis remplacée à plusieurs reprises par une égale quantité d'eau. A chaque épuisement l'eau de lavage était toujours colorée quoique de plus en plus faiblement. Après avoir employé ainsi environ un litre d'eau, celle-ci n'était plus colorée sensiblement.

J'ai effectué alors le dosage du résidu par les méthodes précédemment indiquées.

DOSAGE DE L'ARGENT. — 0,5156 de produit m'ont donné 0,4467 AgCl , correspondant à 0,3362 d'Ag.

DOSAGE DE CrO^3 . — En opérant sur 0,2127 de produit, j'ai dû employer 19 cm^3 5 de solution ferreuse N/10, correspondant à 0,0648 de Cr O^3 .

Ces chiffres montrent que le produit ainsi épuisé par de l'eau froide correspond sensiblement à la formule du

chromate neutre d'argent. Les pourcentages ressortent ainsi à :

Ag.....	63.21 %	(théoriquement 63.03 %)
CrO ³	30.48 %	(— 30.14 %)

J'ai obtenu des résultats du même ordre en épuisant complètement par un excès d'eau froide les produits préparés suivant les méthodes de Schulerud et de Autenrieth. Comme on le voit, la préparation du bichromate d'argent pur est très délicate en raison de son instabilité au contact de l'eau. Le produit obtenu dans les méthodes précédentes peut être employé lorsqu'on opère l'oxydation des matières organiques avec un excès de ce sel, en présence d'acide sulfurique concentré, en mesurant ou en pesant le gaz carbonique formé.

Si l'on veut baser les résultats sur la quantité de CrO³ réduit, on ne peut pas employer avec certitude une solution normale oxydante obtenue en dissolvant un poids fixe de bichromate d'argent. Dans le mode opératoire que j'ai adopté, l'insolubilité du bichromate d'argent dans l'eau et même dans l'acide sulfurique au demi à froid s'oppose à la préparation d'une solution oxydante limpide.

C'est pour ces raisons que j'ai employé, dans tous les dosages signalés au cours de ce travail, du nitrate d'argent cristallisé en quantité correspondant à la formation théorique du bichromate d'argent nécessaire. J'ai dit déjà que la petite quantité d'acide nitrique qui se forme dans ces conditions ne nuit pas à l'exactitude des résultats. De plus, cette façon d'opérer évite un gaspillage tout à fait inutile de nitrate d'argent.

Résistance variable à l'oxydation de produits organiques de composition voisine

J'ai toujours noté au cours de mes essais le temps nécessaire à l'oxydation complète, et j'ai remarqué que quelques substances de constitution voisine exigeaient des durées de chauffe différentes.

Les dérivés puriques suivants peuvent servir d'exemple :

La théobromine, diméthylxanthine 3_7,

La théophylline, diméthylxanthine 1_3,

sont toutes deux entièrement oxydables par le mélange sulfo-chromique seul.

En 20 minutes, l'oxydation de la théobromine est complète (pour 0 gr. 10 de produit il faut 11 cm³ 11 de solution N de bichromate de K : quantité à la fois théorique et expérimentale).

Pendant le même temps, l'oxydation de la théophylline atteint seulement 83 %, 86 % en 30 minutes, 96 % en 45 minutes. Elle est complète après une heure d'ébullition, la quantité de bichromate réduit n'augmentant plus en prolongeant l'opération. (10 centigrammes de la théophylline que j'ai traitée, réduisent expérimentalement 11 cm³ 5 de solution N de Cr²O⁷K²; théorique-ment 11 cm³ 11).

La caféine, triméthylxanthine 1_3_7, est elle aussi entièrement oxydable par le mélange chromique seul dans les conditions précédentes. Comme pour la théophylline,

il faut une ébullition de 60 minutes pour obtenir son oxydation complète (10 centigrammes du produit essayé réduisent expérimentalement 13 cm³ 45 de solution N de Cr²O⁷K²; théoriquement 13 cm³ 41). L'oxydation atteint 82 % en 20 minutes, 85 % en 30 minutes, 90 % en 40 minutes.

L'addition de nitrate d'argent en quantité suffisante pour transformer entièrement le bichromate de potassium en bichromate d'argent, dans tous ces essais, n'a pas accéléré les vitesses d'oxydation.

Oxydation des sulfonals

Je crois devoir signaler ici les résultats obtenus dans l'oxydation des hypnotiques sulfonés : sulfonal, trional et tétronal. Ces produits, très résistants à l'action du mélange sulfo-chromique, paraissent être complètement oxydés en présence de nitrate d'argent après une longue ébullition. Le nitrate d'argent, s'il n'est pas indispensable, accélère la vitesse de combustion et permet de réaliser l'oxydation complète des sulfonals en quelques heures.

Les résultats obtenus dans l'essai de ces substances figurent dans le tableau ci-dessous. Les quantités théoriques d'oxygène et de bichromate correspondent à l'oxydation complète des atomes de carbone et d'hydrogène et à la transformation des atomes de soufre en SO^3 . Les quantités de nitrate d'argent correspondent à la formation du poids théorique de bichromate d'argent nécessaire à la combustion complète d'autant de molécules d'acide acétique qu'il y a de groupes éthyle C^2H^5 dans la molécule.

TABLEAU

PRODUIT	FORMULE brute	Poids moléculaire		QUANTITÉ d'oxygène nécessaire à l'oxydation exprimée en		1 cm ³ de sol. N de Cr ² O ³ .K ² correspond à	NOMBRE de cm ³ de sol. N de Cr ² O ³ .K ² réduits par 0 gr. 10 de produit		QUANTITÉ d'azotate d'argent	DURÉE de l'opération
		Atomes	Litres de sol. N de Cr ² O ³ .K ²				Théori- quement	Expéri- mentale- ment		
Sulfonal	C ⁷ H ¹² S ² O ⁴	24	48	gr.	0,00475	21,05	21,17		0,40	6 heures
Trional	C ⁷ H ¹² S ² O ⁴	27	54		0,00448	22,31	23,03		0,56	3 heures
Tétronal	C ⁷ H ¹² S ² O ⁴	30	60		0,00427	23,44	22,96		0,71	3 heures

Comme on le voit, l'oxydation complète est longue à réaliser et, chose curieuse, c'est la molécule la plus simple et la plus légère, celle du sulfonal, qui exige la plus longue ébullition.

Les essais réalisés avec ces produits et les mêmes quantités d'acide sulfurique et de bichromate, sans nitrate d'argent, donnent pendant le même temps des chiffres très insuffisants :

Après 6 heures d'ébullition, 10 centigrammes de sulfonal ont seulement réduit 3 cm³ de solution N de Cr²O⁷K².

Après 3 heures d'ébullition, 10 centigrammes de trional ont réduit 2 cm³ 1 de solution N de Cr²O⁷K².

Après 5 heures d'ébullition, 10 centigrammes de tétronal ont réduit 3 cm³ 4 de solution N de Cr²O⁷K².

On pourrait se demander si, dans des opérations de si longue durée, il n'y a pas une autoréduction partielle du mélange chromique. En se plaçant dans des conditions opératoires convenables, celle-ci est faible. J'ai pu déterminer que l'ébullition de 20 cm³ de mélange sulfochromique dans l'appareil à réfrigérant employé, ne produisait pas de réduction appréciable après 4 heures de chauffe. En prolongeant davantage la durée d'ébullition, la réduction atteint 4 % environ après 18 heures seulement. Il m'a semblé que l'addition de nitrate d'argent à ce mélange n'était nullement défavorable, au contraire. En présence de ce produit, l'autoréduction du mélange atteint seulement 2 % après 18 heures de chauffe.

Il est possible que les écarts légers signalés dans le

tableau précédent entre les quantités théoriques et expérimentales de solution N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ proviennent de ce fait.

Détermination d'un coefficient empirique d'oxydation pour certaines substances particulièrement résistantes

Certaines matières organiques présentent une grande résistance à l'oxydation par le mélange sulfo-chromique seul ou additionné de nitrate d'argent. Il faut parfois une ou plusieurs heures pour obtenir un maximum de réduction du bichromate de potassium.

Dans les essais ci-dessous signalés je désigne sous le nom de « *coefficient empirique d'oxydation* », la quantité maxima de produit expérimentalement oxydée par un centimètre cube de solution N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$. Le temps nécessaire à l'obtention de ce chiffre maximum est signalé pour chacun des produits essayés.

Le coefficient est différent pour quelques substances suivant que l'on opère avec ou sans nitrate d'argent. Les résultats obtenus ne me permettent pas de préjuger de la nature des produits de l'oxydation de ces substances, quoique pour la plus forte partie de la molécule il y ait mise en liberté de CO^2 et H^2O . Les quantités théoriques indiquées sont calculées pour la transformation complète :

des atomes de carbone en CO^2 ,
des atomes d'hydrogène en H^2O
et la mise en liberté de l'azote, en nature.

PRODUIT	FORMULE brute	Poids moléculaire	QUANTITÉ d'oxygène nécessaire à l'oxydation exprimée en		1 cm ³ de sol. N de Cr ² O ⁷ K ² correspond à	Théori- quement	EXPÉRIMENTALEMENT		Nombre de cm ³ de sol. N de Cr ² O ⁷ K ² réduits par 0 gr. 10 de produit	QUANTITÉ d'azotate d'argent	DURÉE de l'opération	COEFFICIENT empirique d'oxydation	
			Atomes	Litres de sol. N de Cr ² O ⁷ K ²			Oxydation par le mélange sulfocromique seul	Oxydation en présence de NO ² Ag				Par le mélange sulfocromique seul	En présence d'Ag
Pyramidon...	C ¹³ H ¹⁷ ON ³	231	33	66	gr 0,00330	28,57	22,53	24,15	gr. 0,60	120'	0,00444	0,00414	
Thymol....	C ¹⁰ H ¹⁴ O	150	26	52	0,00288	34,66	28,64	33,80	0,60	150'	0,00349	0,00296	
Terpine....	C ¹⁰ H ¹⁸ O ²	172	28	56	0,00307	32,56	24,16	31,12	0,80	60'	0,00414	0,00324	
Menthol....	C ¹⁰ H ²⁰ O	156	29	58	0,00269	37,18	—	36,0	0,30	60'	—	0,00278	

Essais d'oxydation des alcaloïdes

Il m'a semblé intéressant d'essayer de réaliser l'oxydation complète de quelques alcaloïdes par le mélange sulfochromique. Les essais indiqués dans le tableau ci-dessous ont été effectués sur l'alcaloïde libre de façon à éviter les erreurs pouvant provenir de l'acide combiné ou de la quantité d'eau de cristallisation.

D'une façon générale, l'oxydation de ces alcaloïdes, que la quantité de bichromate réduit corresponde ou non à leur combustion complète, est toujours très longue.

L'addition de nitrate d'argent au mélange chromique n'accélère pas la vitesse d'oxydation de ces alcaloïdes et semble parfaitement inutile.

TABLEAU

PRODUIT	FORMULE brute	POIDS moléculaire	QUANTITÉ d'oxygène nécessaire à l'oxydation exprimée en		1 cm ³ de sol. N de Cr ² O ⁷ K ² correspond à	NOMBRE de cm ³ de sol. N de Cr ² O ⁷ K ² réduits par 0 gr. 40 de produit		DURÉE de l'opération
			Atomes	Litres de sol. N de Cr ² O ⁷ K ²		Théori- quement	Expéri- mentale- ment	
Morphine	C ¹⁷ H ¹⁹ O ³ N	285	40,5	81	gr. 0,00332	28,42	27,80	5 heures
Codéine.....	C ¹⁸ H ²¹ O ³ N	299	43,5	87	0,00344	29,10	28,80	4 heures
Cocaïne.....	C ¹⁷ H ¹⁷ O ⁴ N	303	40,5	81	0,00374	26,73	26,0	2 heures
Strychnine.....	C ²¹ H ²² O ² N ²	334	51	102	0,00328	39,54	30,6	2 heures
Spartéine	C ¹⁵ H ²⁶ N ²	234	43	86	0,00272	37,61	38	60'
Quinine.....	C ²⁰ H ²⁵ O ² N ²	324	50	100	0,00324	30,86	26,2	6 heures
Aconitine	C ³⁴ H ⁴⁷ O ¹¹ N	645	80,5	161	0,00401	24,96	22,1	4 heures

**Réduction d'une quantité de bichromate supérieure à la théorie
avec quelques substances organiques
donnant comme produit intermédiaire d'oxydation
de l'aldéhyde éthylique**

M. CORDEBARD a signalé que lorsqu'il y avait formation d'aldéhyde éthylique par oxydation sulfochromique de certaines matières organiques, la quantité de bichromate réduit était supérieure à la quantité théorique nécessaire à la formation d'acide acétique. Il attribuait ce fait, signalé en particulier pour l'oxydation de l'acide éthylique, de l'acide lactique et de l'uréthane, à une décomposition directe d'une fraction de l'aldéhyde en gaz carbonique et eau.

Supposant dans l'essai de ces substances que l'addition de nitrate d'argent au mélange sulfochromique me permettrait leur décomposition complète en CO^2 et H^2O , j'ai repris ces essais en présence de nitrate d'argent.

En réalité, malgré la perte toujours possible par évaporation d'une petite quantité de l'aldéhyde éthylique qui se forme, j'ai obtenu des chiffres représentant la réduction d'une quantité de bichromate supérieure à la théorie.

TABLEAU

Oxydation partielle avec formation d'acide acétique :

PRODUIT	FORMULE BRUTE	POIDS moléculaire	QUANTITÉ d'oxygène nécessaire à l'oxydation exprimée en Atomes	Litres de sol. N de $\text{Cr}^{+6}\text{O}^{+3}$	1 cm ³ de sol. N de $\text{Cr}^{+6}\text{O}^{+3}$ correspond à	NOMBRE de cm ³ de sol. N de $\text{Cr}^{+6}\text{O}^{+3}$ réduits par 0 gr. 40 de produit	DURÉE de l'opération
						Théorique-ment	Expérien-talement
Alcool éthylique.....	$\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$	46	2	4	gr. 0,0143	8,70	40,84
Acide lactique.....	$\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^3$	90	2	4	0,0223	4,43	6,07
Uréthane.....	$\text{C}^3\text{H}^7\text{O}^2\text{N}$	89	2	4	0,0223	4,30	3,52

Combustion complète :

PRODUIT	FORMULE BRUTE	POIDS moléculaire	QUANTITÉ d'oxygène nécessaire à l'oxydation exprimée en Atomes	Litres de sol. N de $\text{Cr}^{+6}\text{O}^{+3}$	1 cm ³ de sol. N de $\text{Cr}^{+6}\text{O}^{+3}$ correspond à	NOMBRE de cm ³ de sol. N de $\text{Cr}^{+6}\text{O}^{+3}$ réduits par 0 gr. 40 de produit	QUANTITÉ d'azotate d'argent	DURÉE de l'opération
						Théorique-ment	Expérien-talement	
Alcool éthylique..	$\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$	46	6	12	gr. 0,00383	26,09	gr. 0,99	30'
Acide lactique....	$\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^3$	90	6	12	0,00750	13,33	0,306	30'
Uréthane.....	$\text{C}^3\text{H}^7\text{O}^2\text{N}$	89	6	12	0,00742	13,48	0,314	30'

Ces produits sont susceptibles de donner une molécule d'acide acétique.

N'y a-t-il pas lieu de supposer qu'à la température à laquelle on opère, l'aldéhyde peut réduire une petite quantité de SO^4H^2 avec formation de SO^2 ; celui-ci n'étant pas apparemment libéré et se transformant instantanément en SO^3 par fixation d'oxygène aux dépens du bichromate. Je n'ai pu cependant caractériser ce produit, malgré plusieurs essais.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

a) MÉTHODES GÉNÉRALES D'OBTENTION des solutions saturées

Il faut remonter à l'année 1819 pour trouver une étude systématique d'obtention des solutions saturées à une température fixe. A cette époque, GAY-LUSSAC (1) s'occupant de la solubilité de quelques substances minérales dans l'eau indiqua un procédé permettant à la fois d'obtenir une solution saturée et de déterminer la quantité de substance solubilisée. Il proposa de représenter géométriquement le phénomène par des courbes de solubilité.

Depuis, un grand nombre de chimistes et de physiiciens ont repris la question et ont établi plusieurs méthodes permettant de déterminer la solubilité de substances minérales ou organiques dans différents

(1) GAY-LUSSAC, *Ann. de Chimie et de Phys.*, t. 11, p. 296, ann. 1819.

dissolvants. On établit, en chimie physique, les lois de relation qui régissent les quantités de dissolvant et de substances dissoutes à une température donnée.

Je voudrais indiquer rapidement les appareils les plus couramment employés pour la préparation des solutions saturées et les principales méthodes de dosage des produits dissous.

1° Principaux appareils employés

Appareil de DIACON (1). — Il est constitué en principe par un tube plongeant dans un thermostat à température fixe et contenant le dissolvant avec un excès de produit à dissoudre. Ce mélange est brassé au moyen d'un agitateur de verre à ailettes.

Appareil de Victor MAYER (2). — V. MAYER s'est servi d'un appareil lui permettant de dissoudre le produit dans un solvant, par contact et agitation à une température fixe. L'originalité du procédé consiste à opérer dans une enceinte remplie de la vapeur d'un liquide simple dont la distillation est entretenue. En général, cet appareil permet d'opérer des dissolutions à haute température, l'auteur s'en étant plus spécialement servi avec de la vapeur d'eau, soit à 100°.

Appareil de NOYES (3). — Cet appareil est constitué par un thermostat à eau, réglé à la température désirée,

(1) E. DIACON, Recherches sur la solubilité des mélanges salins. Thèse 1864.

(2) VICTOR MAYER, *Ber. d. d. chem. Ges.*, t. 8, p. 998, ann. 1875.

(3) NOYES, *Ztschr. f. phys. Chem.*, t. 9, p. 603, ann. 1892.

dans lequel on fait basculer autour de son axe horizontal un flacon bouché contenant le dissolvant et un excès de produit à dissoudre.

Appareil de WEIMAR (1). — Le principe de cet appareil repose sur la possibilité de réaliser dans un grand thermostat à eau, réglé à température constante, la saturation en même temps que la filtration d'un liquide mis en contact avec un excès de produit à dissoudre.

Appareil de TCHUGAJEW et CHLOPIN (2). — Ces auteurs ont préconisé l'emploi d'un appareil chauffé dans un bain d'huile, permettant de filtrer le liquide saturé à la température d'épuisement. Il convient particulièrement bien à l'obtention de solutions saturées à haute température.

Appareil de WALKER (3). — L'appareil de Walker permet d'obtenir la saturation du dissolvant mis en contact avec le produit à dissoudre par brassage, au moyen d'un courant d'air sec préalablement chauffé à la température désirée.

Appareil de COHEN (4). — Récemment, COHEN et ses collaborateurs ont décrit un appareil permettant la

(1) P. WEIMAR, *Journ. russ. phys. chem. soc.*, t. 38, p. 228, ann. 1906, d'après *Chem. Ztrbl.*, II, p. 702 (1906).

(2) L. TCHUGAJEW et W. CHLOPIN, *Journ. russ. phys. chem. soc.*, t. 46, p. 1689, ann. 1914, d'après *Chem. Ztrbl.*, II, p. 1166 (1915).

(3) G. W. WALKER, *Chem. News*, t. 124, p. 256, ann. 1922.

(4) E. COHEN, W. A. T. de MEESTER et A. L. Th. MOESVELD, *Ztschr. f. phys. Chem.*, t. 112, p. 150, ann. 1924.

filtration automatique d'une solution saturée à température donnée. Cet appareil qui plonge dans un thermostat est constitué par un tube en U, dont la branche horizontale est munie d'un robinet, suivi d'un tampon filtrant. La solution saturée étant obtenue dans l'une des branches verticales, l'ouverture du robinet permet de recueillir le liquide filtré dans l'autre branche.

2° Méthodes de détermination du produit dissous

On a signalé plusieurs méthodes générales de dosage du produit dissous dans les solutions saturées. Ces méthodes varient suivant la nature du produit dissous et celle du dissolvant.

Le procédé le plus souvent employé et le plus simple consiste à évaporer à siccité un volume connu de solution saturée et à peser le résidu. En principe, ce procédé n'est applicable qu'autant que le produit dissous est stable, non volatil et non altérable à la température de l'évaporation.

Un deuxième groupe de méthodes, convenant particulièrement bien aux substances minérales, est basé sur l'application des procédés généraux d'analyse quantitative. La quantité de produit dissous est déterminée soit volumétriquement au moyen de liqueurs titrées, soit pondéralement après avoir précipité ce produit à l'état de combinaison insoluble.

La cryoscopie permet d'après une relation simple de déduire la quantité de substance dissoute dans un solvant connu par abaissement du point de congélation. Cette détermination cryoscopique a été décrite par

RAOULT (1). Elle est avantageuse pour les substances dont la solubilité n'est pas grande et qui sont volatiles. R. VLADESCO (2) a également utilisé la cryoscopie pour déterminer la solubilité de certains produits, celle du thymol par exemple.

Pour les corps dont la solubilité est très faible, il y a avantage à employer l'interféromètre. S. MITCHELL (3) a déterminé par ce procédé la solubilité de produits très peu solubles : naphthol, sulfate de plomb, bornéol, etc.

(1) F. M. RAOULT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [série VII], t. 46, p. 162, ann. 1899.

(2) R. VLADESCO, *C. R. Soc. de biolog.*, t. 86, p. 890, ann. 1922.

(3) S. MITCHELL, *Chem. Soc.*, t. 129, p. 1333, ann. 1926.

b) MÉTHODE PERSONNELLE

de détermination

de la solubilité dans l'eau des matières organiques

La simplicité du mode opératoire d'oxydation des matières organiques en vue de leur dosage m'a encouragé à essayer de déterminer la solubilité dans l'eau des substances organiques complètement oxydables par le mélange chromique. La réduction du bichromate de potassium en solution sulfurique au contact d'un volume déterminé de solution aqueuse saturée doit être évidemment proportionnelle à la quantité de produit organique dissous.

Avant d'exposer les résultats obtenus par cette méthode, je dois décrire d'abord la méthode qui m'a servi à la préparation des solutions saturées à température donnée.

Méthode permettant d'obtenir une solution saturée à une température désirée

Le procédé que j'ai employé comporte des opérations différentes :

1° Agitation à la température désirée d'un excès de produit cristallisé avec de l'eau.

2° Maintien de la solution précédente décantée dans un thermostat réglé à cette température.

L'agitation a été réalisée dans une caisse rectangulaire animée d'un mouvement horizontal de va et vient. Ce mouvement est produit par un excentrique mû par un moteur électrique à vitesse variable. Dans la caisse on place un flacon de capacité convenable, de 150 ou 1.000 cm³, fermé par un bouchon donnant passage à un tube de verre recourbé afin d'éviter des projections au dehors et à un thermomètre qui permet de vérifier la température du liquide agité avec un excès de produit à dissoudre. Le chauffage du liquide dans le flacon jusqu'à la température désirée a été obtenu de la façon suivante. Le flacon est, en verre blanc neutre, de forme cylindrique. Il est recouvert extérieurement d'une toile d'amiante formant manchon. Sur cette toile on a enroulé 8 mètres de fil de nickel-chrome de 0^{mm}32 de diamètre sous forme de spires équidistantes, puis recouvert ce fil d'un nouveau manchon d'amiante. Les extrémités du fil ont été reliées par l'intermédiaire d'une résistance variable à curseur à un courant d'éclairage de 220 volts. Ce rhéostat permet d'élever et de maintenir la température au degré désiré pendant l'agitation. J'ai pu déterminer que deux heures de brassage à raison de cent agitations par minute étaient suffisantes pour obtenir une solution saturée.

Pour éviter le phénomène de sursaturation, la solution a été décantée sans filtration de façon à ce qu'elle contienne encore en suspension des parcelles de produit, dans un flacon conique hermétiquement bouché. Ce flacon était plongé à l'avance dans un thermostat à température constante. Ce thermostat, constitué par un bac de cuivre de 5 litres de capacité, est rempli d'eau et placé

sur un brûleur à gaz. Une couche d'huile de vaseline de un centimètre de hauteur permet d'éviter l'évaporation de l'eau. La température du liquide est maintenue constante par réglage automatique de la flamme de chauffe au moyen d'un régulateur à mercure de Chancel et par une douce agitation produite par une baguette de verre à ailettes animée par une petite turbine hydraulique. Un séjour de 2-3 heures de la solution dans ce thermostat est suffisant pour éviter la sursaturation.

On filtre directement la solution saturée ainsi obtenue, par aspiration au travers d'un tube de verre soufflé en boule vers le milieu, ce renflement étant garni de couches superposées de coton hydrophile et de papier à filtrer. L'aspiration est réalisée au moyen d'une pipette très exactement jaugée, coulissant dans un anneau de caoutchouc qui permet le raccord du tube renflé et de la pipette. Avant l'aspiration, l'ensemble du système doit séjourner à l'étuve à une température légèrement supérieure à celle du thermostat de façon à éviter, par un refroidissement trop brusque, la cristallisation d'une partie du corps dissous. Suivant la solubilité présumée du produit étudié, on emploie une pipette de 5, 10 ou 20 cm³.

CHAPITRE II

DÉTERMINATION DE LA SOLUBILITÉ de substances organiques complètement oxydables par le mélange chromique seul

La détermination de la quantité de produit dissous dans l'eau repose sur l'oxydation de ce produit après ébullition d'un volume connu de solution avec le mélange sulfochromique pendant un temps convenable et le dosage du bichromate réduit dans l'essai.

La quantité de substance dissoute est égale au produit du nombre de centimètres cubes de solution normale de bichromate réduite par le poids de matière organique réduisant expérimentalement, dans les mêmes conditions, un centimètre cube de cette solution.

Pour les substances relativement peu solubles que j'ai étudiées, les résultats obtenus sont sensiblement les mêmes que l'on pèse ou que l'on mesure la solution saturée dans une pipette exactement jaugée : même à des températures assez élevées les chiffres obtenus sont très voisins.

Le mélange porté à l'ébullition a été préparé de la façon suivante :

Solution saturée de produit à étudier ..	} un volume,
Solution normale de bichromate de K, en excès léger.....	
Acide sulfurique concentré à 66° Baumé.	

L'opération a été réalisée dans le ballon en verre « Pyrex » sphérique de 250 cm³ relié au réfrigérant vertical déjà décrit, l'ébullition étant maintenue aussi longtemps que l'exige l'oxydation complète du produit dissous. Cette durée a été donnée dans la première partie de ce travail.

Afin de vérifier l'exactitude de la méthode, j'ai opéré d'abord sur deux produits relativement peu solubles dans l'eau et déterminé leur solubilité à des températures peu à peu croissantes.

Pour la plupart des autres produits essayés, j'indique seulement les résultats obtenus avec les solutions préparées à des températures moyennes de laboratoire.

Les résultats obtenus sont présentés sous forme de tableaux.

Dans ceux-ci, j'indique : la température à laquelle a été préparée la solution saturée, le volume de la prise d'essai de cette solution, le nombre de centimètres cubes de solution de bichromate réduits. La quantité moyenne de produit dissous indiquée est exprimée en grammes pour 100 cm³ de solution. J'ai cru devoir mettre en regard de ce tableau les chiffres correspondants obtenus par d'autres auteurs suivant des méthodes différentes.

Les produits sur lesquels j'ai opéré ont été vérifiés au point de vue de leur pureté par les méthodes habituellement indiquées. J'ai fait recristalliser un certain nombre de produits pour lesquels je n'ai pas trouvé de méthode spéciale de dosage. J'ai vérifié ensuite qu'un poids connu de produit ainsi purifié, oxydé par le mélange sulfochromique, réduisait une quantité de bichromate de K théorique.

Solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau

ACIDE BENZOÏQUE $C^6H^5O^2$ — P. F. : 122°

1 cm³ de solution N de $Cr^3O^7K^3$
correspond à 0 gr. 00406 d'acide benzoïque

Températures d'obtention de la solution saturée	Nombre de centimètres cubes de solution N de $Cr^3O^7K^3$ nécessaires pour oxyder 10 cm ³ de dissolution	Poids de substance contenu dans 100 cm ³ de solution saturée
0°	4 cm ³ 87	
	5 25	 0,208
	5 25	
15°	6 cm ³ 58	
	6 61	 0,267
	6 57	
26°	9 cm ³ 54	
	9 40	 0,385
	9 48	
30°	10 cm ³ 66	
	10 72	 0,440
	10 48	
34°,5	12 cm ³ 40	
	12 40	 0,504
	12 40	
40°	15 cm ³ 14	
	15 26	 0,618
	15 26	
43°	17 cm ³ 84	
	17 84	 0,724
	17 84	
50°	21 cm ³ 66	
	21 50	 0,874
	21 40	

Températures d'obtention de la solution saturée	Nombre de centimètres cubes de solution N de $\text{Cr}^2\text{O}_7\text{K}^2$ nécessaires pour oxyder 10 cm^3 de dissolution		Poids de substance contenu dans 100 cm^3 de solution saturée
	24 cm^3 34		
55°	24	80	 0,962
	21	86	
	27 cm^3 60		
60°	27	40	 1,11
	26	96	
	38 cm^3 22		
68°,5	39	30	 1,56
	37	36	

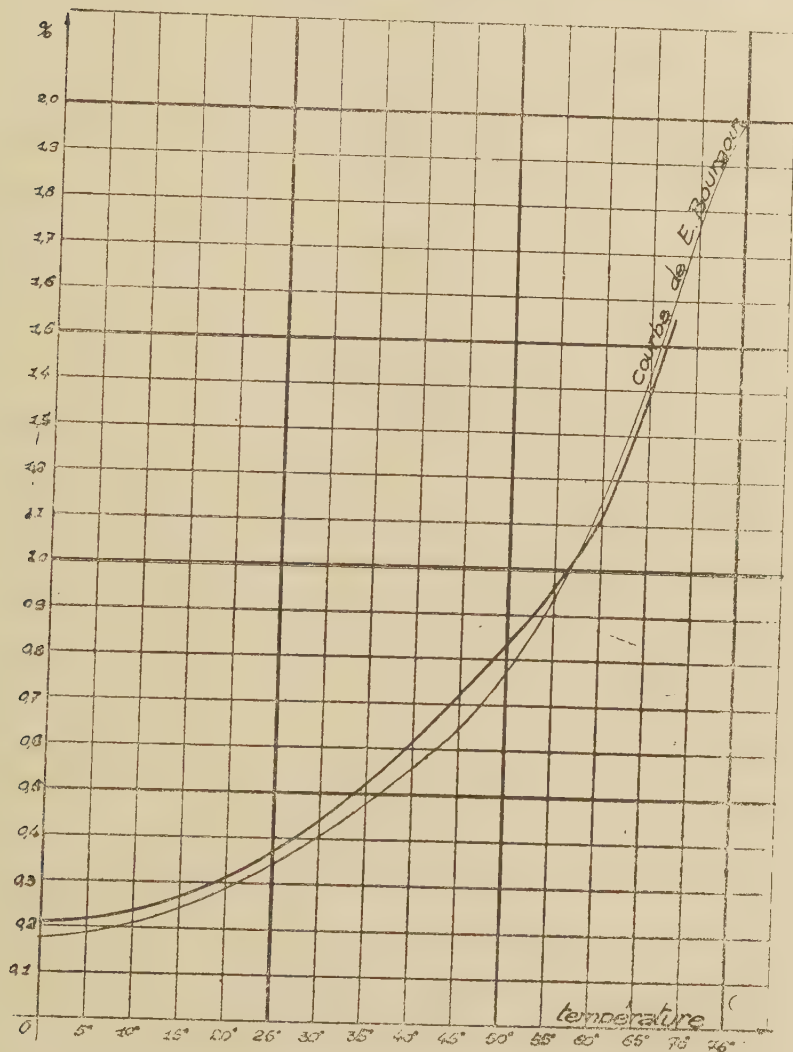
D'après H. Ost (1), une partie d'acide benzoïque se dissout à 0° dans 640 parties d'eau, ce qui représente 0,156 de produit dissous dans 100 cm^3 d'eau. HOFFMANN et K. LANGBECK (2), à la suite de dosages acidimétriques, indiquent que 100 cm^3 de solution saturée d'acide benzoïque contiennent à 25° : 0 gr. 34, à 45° : 0 gr. 667 de produit. D'après le Codex : « L'acide benzoïque se dissout dans 373 parties d'eau à 17°,5, dans 45,7 parties à 75° ». Ces chiffres correspondent respectivement à la dissolution de 0 gr. 267 et 2 gr. 17 dans 100 cm^3 de liqueur saturée. BOURGOIN (3), opérant pondéralement par précipitation à l'état de benzoate de baryum, a établi une courbe de la solubilité de l'acide benzoïque à différentes températures. Il m'a paru intéressant de présenter sur

(1) H. OST, *Journ. f. prakt. Chem.* [2], t. 17, p. 228, année 1878.

(2) FR. HOFFMANN et K. LANGBECK, *Ztschr. f. phys. Chem.*, t. 51, p. 385, année 1905.

(3) E. BOURGOIN, *Bull. Soc. Chim.*, t. 31, p. 58, année 1879.

un même graphique cette courbe et celle que j'ai pu tracer avec les résultats signalés dans le tableau précédent.



Solubilité de l'acide salicylique dans l'eau

ACIDE SALICYLIQUE $C^7H^6O^3$ — P. F. : $158^{\circ}5$

1 cm³ de solution N de $Cr^{+}O^{+}K^{+}$
correspond à 0 gr. 00493 d'acide salicylique

Températures d'obtention de la solution saturée	Nombre de centimètres cubes de solution N de $Cr^{+}O^{+}K^{+}$ nécessaires pour oxyder 10 cm ³ de dissolution	Poids de substance contenu dans 100 cm ³ de solution saturée
0°	2 cm ³ 90	
	2 94	 0,145
	2 96	
14°	4 cm ³ 09	
	4 12	 0,195
	3 65	
26°	6 cm ³ 20	
	6 18	 0,305
	6 20	
30°	7 cm ³ 38	
	7 46	 0,356
	6 86	
35°	8 cm ³ 20	
	8 14	 0,395
	7 70	
40°	9 cm ³ 40	
	9 54	 0,461
	9 0	
44°	9 cm ³ 86	
	10 02	 0,493
	10 12	
50°	13 cm ³ 42	
	13 30	 0,65
	12 80	

Températures d'obtention de la solution saturée	Nombre de centimètres cubes de solution N de $\text{Cr}^{+6}\text{O}_7\text{K}^3$ nécessaires pour oxyder 10 cm^3 de dissolution		Poids de substance contenu dans 100 cm^3 de solution saturée
55°	16 cm^3	22	 0,78
	15	56	
	15	54	
60°	18 cm^3	28	 0,903
	18	54	
	18	20	
68°,5	26 cm^3	30	 1,205
	26	20	
	26	26	

Suivant Ost (1), une partie d'acide salicylique se dissout à 0° dans 1050-1100 parties d'eau, ce qui correspond à un poids de 0 gr. 095 pour 100 cm^3 . ALEXÉEW (2) donne des résultats qui montrent que l'on obtient des chiffres différents suivant que l'on prépare des solutions saturées avec l'acide salicylique solide ou avec l'acide salicylique en surfusion. Les quantités d'acide salicylique dissous dans 100 cm^3 sont très voisines de celles que j'indique moi-même. D'après cet auteur, 100 cm^3 de solution saturée contiennent :

à 12°,5	0 gr. 16	d'acide salicylique		
à 66°	1 gr. 27	—	—	
à 81°	2 gr. 44	—	—	
à 100°	8 gr. 67	—	—	

(1) H. Ost, *Journ. f. prakt. Chem.* [2], t. 17, p. 228, année 1878.

(2) W. ALEXÉEW, *Bull. Soc. Chim.*, t. 38, p. 145, année 1882.

HOFFMANN et LANGBECK (1) ont déterminé par volumétrie les proportions suivantes :

100 gr. de solution saturée à 25° contiennent 0 gr. 221 d'acide salicylique,

100 gr. de solution saturée à 35° contiennent 0 gr. 320 d'acide salicylique.

Le Codex ne précise pas cette solubilité. Il indique simplement que l'acide salicylique se dissout dans 500 parties d'eau froide et 15 parties d'eau bouillante.

Comme pour l'acide benzoïque, le graphique ci-contre met en parallèle la courbe de BOURGOIN (2) et celle qui traduit mes résultats.

(1) FR. HOFFMANN et K. LANGBECK, *Ztschr. f. phys. Chem.*, t. 54, p. 385, année 1905.

(2) E. BOURGOIN, *Bull. Soc. Chim.*, t. 31, p. 53, année 1879.



Solubilité du Salol dans l'eau

SALOL $C^{13}H^{10}O^3$ — P. F. : 42°

1 cm³ de solution N de $Cr^{+}O^{2-}K^{+}$ correspond à 0 gr. 00382 de salol

Températures d'obtention de la solution saturée	Nombre de centimètres cubes de solution N/10 de $Cr^{+}O^{2-}K^{+}$ nécessaires pour oxyder 20 cm ³ de dissolution	Poids de substance contenu dans 100 cm ³ de solution saturée
26°	1 cm ³ 2	
	1 1	 0,0021
	1 0	
35°	1 cm ³ 7	
	1 8	 0,0033
	1 7	
42°	4 cm ³ 1	
	4 1	 0,0064
	4 1	
50°	4 cm ³ 3	
	4 3	 0,0082
	4 3	
62°	5 cm ³ 3	
	5 3	 0,010
	5 3	
71°	5 cm ³ 9	
	5 8	 0,011
	5 5	

Solubilité de l'émétique dans l'eau

ÉMÉTIQUE $C^4H^4O^7SbKV. 1/2 H^2O$

1 cm³ de solution N de $Cr^2O^7K^2$ correspond à 0 gr. 0276 d'émétique

Températures d'obtention de la solution saturée	Nombre de centimètres cubes de solution N de $Cr^2O^7K^2$ nécessaires pour oxyder 5 cm ³ de dissolution	Poids de substance contenu dans 100 cm ³ de solution saturée
15°,5	14 cm ³ 5	 7,89
	14 0	
	14 1	
29°	18 cm ³ 24	 10,15
	18 29	
	18 25	
41°	24 cm ³ 40	 13,47
	24 12	
	24 20	

Indications bibliographiques

Nom de l'auteur	Température	Solubilité indiquée	
		proportionnelle	en gr. pour 100 cm ³
Félix MOULIN (1) a obtenu par évaporation les chiffres suivants :	0°	—	3,15
	14°	—	6,65
	26°	—	9,70
	40°	—	13,21
	50°	—	15,65

D'après le Codex, l'émétique se dissout dans 14,5 parties d'eau à 15° (ce chiffre correspond à 6,9 %).

(1) F. MOULIN, Thèse pharmacie, Montpellier 1893.

Solubilité de la Vanilline dans l'eau

VANILLINE $C^8H^8O^3$ — P. F.: 81°

1 cm³ de solution N de $Cr^{2+}O^{7-}K^+$ correspond à 0 gr. 00447 de vanilline

Températures d'obtention de la solution saturée	Nombre de centimètres cubes de solution N de $Cr^{2+}O^{7-}K^+$ nécessaires pour oxyder 10 cm ³ de dissolution	Poids de substance contenu dans 100 cm ³ de solution saturée
15°,5	15 cm ³ 84	 0,700
	15 60	
	15 95	
24°	23 cm ³ 86	 1,062
	23 61	
	23 78	
39°,5	56 cm ³ 0	 2,50
	55 70	
	56 30	

Indications bibliographiques

Nom de l'auteur	Température	Solubilité indiquée	
		proportionnelle	en gr. pour 100 cm ³
E. MANGE et O. EHLE (1) :	4°,4	—	0,30
	15°,6	—	0,52
	24°	—	0,90

D'après le Codex, la vanilline se dissout dans 90 à 100 parties d'eau à 14°, dans 20 parties à 78°.

(1) C. E. MANGE et Otto EHLE, *Industrial and Engineering chemistry*, t. 16, p. 1238, année 1924.

Solubilité de la Caféine dans l'eau

CAFÉINE $C^8H^{10}O^2N^4$ P. F. : 229°

1 cm³ de solution N de $Cr^2O^7K^2$ correspond à 0 gr. 00746 de la caféine

Températures d'obtention de la solution saturée	Nombre de centimètres cubes de solution N de $Cr^2O^7K^2$ nécessaires pour oxyder 10 cm ³ de dissolution	Poids de substance contenu dans 100 cm ³ de solution saturée
9°	14 cm ³ 67	 1,11
	14 89	
	14 93	
24°	28 cm ³ 50	 2,16
	28 90	
	29 36	
38°	54 cm ³ 32	 4,06
	54 36	
	54 62	

Indications bibliographiques

Nom de l'auteur	Température	Solubilité indiquée	
		proportionnelle	en gr. pour 100 cm ³
A. COMMAILLE (1)	15°-17	—	1,35
	65°	—	45,55
M. KRÜGER (2)	à froid	1 : 74	(1,35)
	65°	1 : 2,7	(37,0)
A. SEIDELL (3)	25°	—	2,14
W. M. DEHN (4)	20-25°	—	2,19
L. WINKLER (5)	15°	1 : 80	(1,25)
Codex	15°	1 : 75	(1,34)
	dans l'eau bouillante	1 : 10	(10,0)

(1) A. COMMAILLE, *Bull. Soc. Chim.*, t. 25, p. 261, année 1876.

(2) Martin KRÜGER, *Ztschr. f. physiolog. Chem.*, t. 18, p. 439, année 1894.

(3) A. SEIDELL, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, t. 29, p. 1088, année 1907.

(4) W. M. DEHN, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, t. 39, p. 1399, année 1917.

(5) L. W. WINKLER, *Pharm. Ztrh.*, t. 65, p. 557, année 1924.

Solubilité de la Théobromine dans l'eau

THÉOBROMINE $C^7H^8O^2N^4$

1 cm³ de solution N de $Cr^2O^7K^2$ correspond à 0 gr. 0090 de théobromine

Températures d'obtention de la solution saturée	Nombre de centimètres cubes de solution N/10 de $Cr^2O^7K^2$ nécessaires pour oxyder 20 cm ³ de dissolution	Poids de substance contenu dans 100 cm ³ de solution saturée
13°,5	6 cm ³ 7	 0,029
	6 7	
	6 1	
24°,5	15 cm ³ 5	 0,07
	16 3	
	14 5	
36°,5	21 cm ³ 8	 0,10
	23 0	
	22 0	

Indications bibliographiques

Nom de l'auteur	Température	Solubilité indiquée	
		proportionnelle	en gr. pour 100 cm ³
M. KRÜGER (1)	à froid	1 : 1600	(0,0625)
	à l'ébullition	1 : 55	(1,82)
L. WINKLER (2)	18°	1 : 3282	(0,03047)
Codex	17°	1 : 1600	(0,0625)
	100°	1 : 148,5	(0,672)

(1) Martin KRÜGER, *Ztschr. f. physiolog. Chem.*, t. 18, p. 439, année 1894.

(2) L. W. WINKLER, *Pharm. Ztrh.*, t. 65, p. 557, année 1924.

Solubilité de la Théophylline dans l'eau

THÉOPHYLLINE $C^7H^8O^2N^4$ — P. F. : 267°

1 cm³ de solution N de Cr²O³K² correspond à 0,0090 de théophylline

Températures d'obtention de la solution saturée	Nombre de centimètres cubes de solution N de Cr ² O ³ K ² nécessaires pour oxyder 10 cm ³ de dissolution	Poids de substance contenu dans 100 cm ³ de solution saturée
11°	4 cm ³ 28	 0,384
	4 24	
	4 24	
26°	8 cm ³ 95	 0,803
	8 90	
	8 90	
36°,5	11 cm ³ 40	 1,07
	12 03	
	12 10	

Indications bibliographiques

Nom de l'auteur	Température	Solubilité indiquée	
		proportionnelle	en gr. pour 100 cm ³
L. WINKLER (1)	17°	1 : 227	(0,4405)

(1) L. W. WINKLER, *Pharm., Ztrh.*, t. 65, p. 557, année 1924.

CHAPITRE III

DÉTERMINATION DE LA SOLUBILITÉ de substances organiques complètement oxydables par le mélange chromique en présence de nitrate d'argent

Dans ce chapitre je présente les résultats obtenus pour la détermination de la solubilité dans l'eau de la plupart des produits complètement oxydables par le mélange argento-sulfochromique signalés dans le deuxième chapitre de la première partie de ce travail.

Les conditions opératoires nécessaires à leur oxydation, fixées précédemment, ont été soigneusement respectées. En particulier, la durée de l'opération a toujours été la même, aussi bien pour la solution saturée que pour le produit cristallisé.

D'une façon générale, le mélange porté à l'ébullition a été le suivant :

solution saturée de produit à étudier	}	un volume
solution normale de bichromate de K : en léger excès		
acide sulfurique concentré à 66° Baumé		un volume
nitrate d'argent cristallisé : un poids légèrement supérieur à la quantité approximativement nécessaire.		

Les produits justiciables de cette méthode m'ont donné les résultats ci-après exposés.

Solubilité de l'Aspirine dans l'eau

ASPIRINE $C^9H^8O^4$ — P. F. : 135°

1 cm³ de solution N de $Cr^2O^7K^2$ correspond à 0 gr. 00300 d'aspirine

Températures d'obtention de la solution saturée	Nombre de centimètres cubes de solution N de $Cr^2O^7K^2$ nécessaires pour oxyder 10 cm ³ de dissolution	Poids de substance contenu dans 100 cm ³ de solution saturée
10°	5 cm ³ 26	 0,262
	5 26	
	5 20	
27°	9 cm ³ 34	 0,458
	9 30	
	8 85	
38°	15 cm ³ 20	 0,771
	15 47	
	15 60	

Indications bibliographiques

D'après le Codex, l'aspirine se dissout dans 123 parties d'eau à froid (soit 0,80 %).

Solubilité de l'Acétanilide dans l'eau

ACÉTANILIDE $\text{C}^8\text{H}^9\text{ON}$ — P. F. : 113°

1 cm³ de solution N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ correspond à 0 gr. 00375 d'acétanilide

Températures d'obtention de la solution saturée	Nombre de centimètres cubes de solution N de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ nécessaires pour oxyder 10 cm ³ de dissolution	Poids de substance contenu dans 100 cm ³ de solution saturée
15°	14 cm ³ 97	 0,560
	15 0	
	14 85	
20°,5	22 cm ³ 54	 0,839
	22 28	
	22 33	
39°	26 cm ³ 90	 1,02
	27 20	
	22 20	

Indications bibliographiques

D'après le Codex, l'acétanilide se dissout dans 220 parties d'eau à froid (soit 0, 445 %).

Solubilité de l'exalgine dans l'eau

EXALGINE $C^9H^{11}ON$ — P. F. : 102°

1 cm^3 de solution N de $Cr^2O^3K^2$ correspond à 0 gr. 00355 d'exalgine

Températures d'obtention de la solution saturée	Nombre de centimètres cubes de solution N de $Cr^2O^3K^2$ nécessaires pour oxyder 1 cm^3 de dissolution	Poids de substance contenu dans 100 cm^3 de solution saturée
15°	4 cm^3 96	 1,77
	5 13	
	4 90	
26°	7 cm^3 05	 2,47
	7 0	
	7 0	
41°5	11 cm^3 10	 4,02
	11 46	
	11 40	

Indications bibliographiques

D'après le Codex, l'exalgine se dissout dans 60 parties d'eau à froid (soit 1,67 %).

Solubilité de la Phénacétine dans l'eau

PHÉNACÉTINE $C^{10}H^{13}O^2N$ — P. F. : 135°

1 cm³ de solution N de $Cr^2O^3K^2$ correspond à 0 gr. 00389 de phénacétine

Températures d'obtention de la solution saturée	Nombre de centimètres cubes de solution N de $Cr^2O^3K^2$ nécessaires pour oxyder 10 cm ³ de dissolution	Poids de substance contenu dans 100 cm ³ de solution saturée
15°	1 cm ³ 01	 0,040
	1 0	
	1 05	
26°,5	1 cm ³ 90	 0,076
	1 95	
	2 0	
39°	3 cm ³ 28	 0,124
	3 04	
	3 30	

Indications bibliographiques

Nom de l'auteur	Température	Solubilité indiquée	
		proportionnelle	en gr. pour 100 cm ³
A. SEIDELL (1)	25°	—	0,41
Codex	à froid	1 : 1400	(0,071)

(1) A. SEIDELL, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, t. 29, p. 1088, année 1907.

Solubilité du Valérianate de zinc dans l'eau

VALÉRIANATE DE Zn $C^{10}H^{18}O^4Zn.2H^2O$

1 cm³ de solution N de Cr²O⁷K²
correspond à 0 gr. 00608 de valérianate de Zn crist.

Températures d'obtention de la solution saturée	Nombre de centimètres cubes de solution N de Cr ² O ⁷ K ² nécessaires pour oxyder 10 cm ³ de dissolution	Poids de substance contenu dans 100 cm ³ de solution saturée
15°	26 cm ³ 82	 1,62
	26 65	
	26 7	
26°	25 cm ³ 92	 1,58
	25 97	
	26 0	
35°	24 cm ³ 72	 1,51
	24 77	
	24 85	

Indications bibliographiques

D'après le Codex, le valérianate de zinc se dissout dans 90 parties d'eau à 15° (soit 1,11 %).

Solubilité du Véronal dans l'eau

VÉRONAL $C^8H^{12}O^3N^2$ — P. F. : 190°

1 cm³ de solution N de $Cr^2O^7K^2$ correspond à 0 gr. 00375 de véronal

Températures d'obtention de la solution saturée	Nombre de centimètres cubes de solution N de $Cr^2O^7K^2$ nécessaires pour oxyder 10 cm ³ de dissolution	Poids de substance contenu dans 100 cm ³ de solution saturée
14°	9 cm ³ 05	 0,516
	9 0	
	8 85	
27°	14 cm ³ 12	 0,803
	13 80	
	13 95	
41°	19 cm ³ 30	 1,10
	19 20	
	19 10	

Solubilité de la Salipyrine dans l'eau

SALIPYRINE $C^{18}H^{18}O^4N^2$ — P. F. : 91°

1 cm³ de solution N de $Cr^2O^7K^*$ correspond à 0 gr. 00398 de salipyrine

Températures d'obtention de la solution saturée	Nombre de centimètres cubes de solution N de $Cr^2O^7K^*$ nécessaires pour oxyder 10 cm ³ de dissolution	Poids de substance contenu dans 100 cm ³ de solution saturée
15°,5	15 cm ³ 15	 0,602
	15 10	
	15 14	
23°,5	16 cm ³ 45	 0,659
	16 68	
	16 55	
33°	17 cm ³ 66	 0,709
	17 86	
	17 96	

Indications bibliographiques

D'après le Codex, la salipyrine se dissout dans 200 parties d'eau à 15° (soit 0,50 %).

CHAPITRE IV

DÉTERMINATION DE LA SOLUBILITÉ de matières organiques ayant donné un coefficient empirique d'oxydation stable dans un temps donné

Les résultats obtenus dans les essais de solubilité, opérés avec les quelques substances désignées sous ce titre, ont été si réguliers et si constants que j'ai cru devoir les présenter également.

Le poids de substance soluble a été calculé en faisant le produit du nombre de centimètres cubes de solution normale de $\text{Cr}^2\text{O}'\text{K}^2$ employés par le coefficient empirique d'oxydation préalablement déterminé.

La durée de l'opération effectuée sur la solution saturée a été la même que dans l'oxydation du produit cristallisé lui-même.

Solubilité du Pyramidon dans l'eau

PYRAMIDON $C^{13}H^{17}ON^3$ — P. F. : 108°

Coefficient empirique d'oxydation : 0,00414 ; durée 2 heures

Températures d'obtention de la solution saturée	Nombre de centimètres cubes de solution N de $Cr^{+6}O^{+2}K^3$ nécessaires pour oxyder 1 cm ³ de dissolution	Poids de substance contenu dans 100 cm ³ de solution saturée
11°	13 cm ³ 11	 5,49
	13 32	
	13 32	
23°	13 cm ³ 0	 5,52
	13 41	
	13 51	
40°	14 cm ³ 69	 6,02
	14 96	
	14 50	

Indications bibliographiques

D'après le Codex, le pyramidon se dissout dans 10 parties d'eau froide (soit 10 %).

Solubilité de la Terpène dans l'eau

TERPINE $C^{10}H^{20}O^2$ — P. F. : 104° 5

Coefficient empirique d'oxydation : 0,00321 ; durée 60 minutes

Températures d'obtention de la solution saturée	Nombre de centimètres cubes de solution N de $Cr^{2}O^{7}K^{2}$ nécessaires pour oxyder 10 cm ³ de dissolution	Poids de substance contenu dans 100 cm ³ de solution saturée
19°	10 cm ³ 58	 0,337
	10 58	
	10 46	
31°	12 cm ³ 31	 0,384
	12 24	
	12 32	
42°	14 cm ³ 60	 0,469
	14 65	
	14 75	

Indications bibliographiques

D'après le Codex, la terpène se dissout dans 250 parties d'eau à 15°
(soit 0,40 %).

Solubilité du Thymol dans l'eau

THYMOL $C^{10}H^{14}O$ — P. F. : 50°

Coefficient empirique d'oxydation : 0,00296 ; durée 2 h. 1/2

Températures d'obtention de la solution saturée	Nombre de centimètres cubes de solution N de $Cr_2O_7K_2$ nécessaires pour oxyder 10 cm ³ de dissolution	Poids de substance contenu dans 100 cm ³ de solution saturée
17°	2 cm ³ 78	 0,086
	2 94	
	2 98	
31°	4 cm ³ 79	 0,136
	4 53	
	4 43	
40°	4 cm ³ 96	 0,142
	4 63	
	4 84	

Indications bibliographiques

Nom de l'auteur	Température	Solubilité indiquée	
		proportionnelle	en gr. pour 100 cm ³
VLADESCO (1)	ordinaire	1 : 900	(0,111)
Codex	»	1 : 1200	(0,083)

(1) R. VLADESCO, *C. R. Soc. de biol.*, t. 86, p. 890, année 1922.

CONCLUSIONS

Un grand nombre de matières organiques sont complètement oxydables par le mélange sulfochromique à haute température.

Dans des conditions bien définies la régularité de cette oxydation est telle que l'on peut, si on opère sur un produit chimiquement pur, déduire le poids de ce produit de la quantité de bichromate de potassium réduit à son contact.

En général, les produits entièrement oxydables par le mélange sulfochromique sont rapidement brûlés; 10 minutes d'ébullition sont presque toujours plus que suffisantes pour réaliser cette oxydation.

L'addition d'acide nitrique au mélange ne semble avoir aucune influence ni sur la régularité ni sur la vitesse de cette oxydation.

L'acide acétique, libre ou combiné, particulièrement résistant au mélange sulfochromique seul, à la température de l'ébullition, est entièrement oxydable avec formation de CO^2 et d' H^2O si on ajoute à ce mélange une quantité suffisante de nitrate d'argent.

Cette combustion complète déjà réalisée à température de 100° en présence d'acide sulfurique concentré et de bichromate d'argent est également régulière à 140° dans un mélange contenant 50 % de son volume d'acide sulfurique et du nitrate d'argent.

L'oxydation complète de l'acide acétique est cependant plus longue à réaliser que celle de la majorité des substances organiques entièrement oxydables.

Les substances organiques qui donnent de l'acide acétique lors de leur traitement par le mélange sulfochromique seul sont, comme cet acide, entièrement oxydables en présence de nitrate d'argent.

La présence d'argent ne s'oppose pas au dosage volumétrique de l'excès de bichromate et par suite à la détermination quantitative du produit organique traité. Il suffit, dans ce cas, de précipiter préalablement ce métal à l'état de chlorure.

On ne peut cependant, sauf vérification spéciale, employer un poids défini de bichromate d'argent cristallisé comme étalon pour la préparation d'une solution titrée oxydante, ce sel présentant une composition variable suivant son mode de préparation.

La méthode d'oxydation par le mélange sulfochromique, même en présence d'argent, n'est cependant pas encore d'une application générale.

Certains produits de composition voisine présentent une résistance très variable à l'oxydation ; certains alcaloïdes paraissent entièrement oxydables alors que d'autres ne le sont pas dans les mêmes conditions. Cette résistance variable à l'oxydation paraît attribuable à la

fois à l'édifice moléculaire et aux groupements fonctionnels de cette molécule.

Quelques substances donnant naissance à de l'aldéhyde éthylique comme produit intermédiaire d'oxydation, réduisent une quantité de bichromate de potassium supérieure à ce que peut faire prévoir la théorie.

La régularité de l'oxydation d'un grand nombre de substances par le mélange chromique, avec ou sans argent, et la facilité de dosage indirect du produit organique traité en fonction de la quantité de bichromate de potassium réduit, permettent de déterminer la solubilité de ces produits dans l'eau.

La méthode paraît devoir donner des résultats très exacts et être applicable à la détermination de solubilité de toutes les substances organiques complètement ou régulièrement oxydables par le mélange chromique. Son application systématique et la comparaison des résultats obtenus avec les résultats signalés par des auteurs employant dans le même but d'autres procédés, permettront de juger de son exactitude.

Elle a, en particulier, l'avantage d'être applicable à de faibles volumes de solutions de substances peu solubles.

Pour les produits très solubles, des dilutions convenables permettront toujours d'employer la quantité optimale désirable. On pourrait lui reprocher de donner des résultats faussés si le produit essayé, étant peu soluble et impur, contenait, par exemple, des impuretés organiques très solubles. Mais, la détermination scientifique d'une solubilité doit évidemment porter sur une substance parfaitement pure et vérifiée. Ce reproche peut

d'ailleurs servir de base à une expérimentation utile : le chiffre théorique de solubilité d'une substance étant connu, l'épuisement par l'eau d'un échantillon de cette substance, s'il donne une solution aqueuse non conforme au résultat de solubilité normale, ne constitue-t-il pas un moyen exceptionnel d'affirmer la présence et même d'estimer la quantité des impuretés de ce produit ?

Vu et bon à imprimer :

Nancy, le 23 Mars 1927.

Le Doyen de la Faculté de Pharmacie :

BRUNTZ.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 24 Mars 1927.

Le Recteur de l'Académie de Nancy :

CH. ADAM.

MEMBRE DE L'INSTITUT

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
PRÉFACE.....	1

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I. — Dosage par oxydation de matières organiques complètement oxydables par le mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potassium.....	7
Influence de l'acide nitrique dans les oxydations par le mélange sulfochromique.....	11
CHAPITRE II. — Oxydation de l'acide acétique par le mélange sulfochromique en présence d'azotate d'argent	14
Oxydation systématique de l'acide acétique par le mélange sulfochromique en présence de nitrate d'argent.....	17
Acétates métalliques	22
Oxydation en présence de nitrate d'argent de matières organiques libérant de l'acide acétique dans leur traitement par le mélange sulfochromique seul	23
CHAPITRE III. — Remarques personnelles relatives à l'emploi du mélange argento-sulfo-chromique .	32
a) Instabilité du bichromate d'argent	32

Décomposition du bichromate d'argent par l'eau froide.....	39
b) Résistance variable à l'oxydation de produits organiques de composition voisine. — Oxydation des sulfonals.....	41
c) Détermination d'un coefficient empirique d'oxydation pour certaines substances particulièrement résistantes. — Essais d'oxydation des alcaloïdes.....	46
d) Réduction d'une quantité de bichromate supérieure à la théorie, avec quelques substances organiques donnant comme produit intermédiaire d'oxydation de l'aldéhyde éthyl-lique.....	50
DEUXIÈME PARTIE	
CHAPITRE I. — a) Méthodes générales d'obtention des solutions saturées.....	53
b) Méthode personnelle de détermination de la solubilité dans l'eau des matières organiques.....	58
CHAPITRE II. — Détermination de la solubilité de substances organiques complètement oxydables par le mélange chromique seul.....	61
CHAPITRE III. — Détermination de la solubilité de substances organiques complètement oxydables par le mélange chromique en présence de nitrate d'argent.....	76
CHAPITRE IV. — Détermination de la solubilité de matières organiques ayant donné un coefficient empirique d'oxydation stable dans un temps donné.....	84
CONCLUSIONS.....	89

